CuO-NiO 혼합분말의 동결건조 및 수소환원에 의한 Cu-Ni 다공체 제조

서한길 · 오승탁*

서울과학기술대학교 신소재공학과

Fabrication of Porous Cu-Ni by Freeze Drying and Hydrogen Reduction of CuO-NiO Powder Mixture

Han Gil Seo and Sung-Tag Oh*

*Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science
and Technology, Seoul 139-743, Korea*

(Received February 24, 2013; Accepted January 17, 2014)

Abstract Cu-Ni alloys with unidirectionally aligned pores were prepared by freeze-drying process of CuO-NiO/camphene slurry. Camphene slurries with dispersion stability by the addition of oligomeric polyester were frozen at -25°C , and pores in the frozen specimens were generated by sublimation of the camphene during drying in air. The green bodies were hydrogen-reduced at 300°C and sintered at 850°C for 1 h. X-ray diffraction analysis revealed that CuO-NiO composite powders were completely converted to Cu-Ni alloy without any reaction phases by hydrogen reduction. The sintered samples showed large and aligned parallel pores to the camphene growth direction, and small pores in the internal wall of large pores. The pore size and porosity decreased with increase in CuO-NiO content from 5 to 10 vol%. The change of pore characteristics was explained by the degree of powder rearrangement in slurry and the accumulation behavior of powders in the interdendritic spaces of solidified camphene.

Keywords: Porous Cu-Ni, Camphene/CuO-NiO slurry, Freeze-drying, Hydrogen reduction. Pore structure

1. 서 론

동결건조 공정은 세라믹 또는 금속분말과 동결제를 혼합한 슬러리를 일방향으로 응고시킨 후 동결제의 승화처리로 기공을 형성시키고 최종적으로 부분소결로 다공체를 제조하는 기술이다[1, 2]. 이러한 공정은 동결제의 응고가 한쪽 방향으로만 일어나기 때문에 최종적으로 형성된 기공은 방향성을 갖게 되며, 또한 재료 내부의 기공이 외부와 연결된 개기공 형태의 거대기공과 미세기공이 동시에 존재하는 특성을 갖는다. 따라서 동결건조 공정으로 제조한 다공체는 액체 및 기체에 대한 투과성이 있어 오염물질 제거용 필터 및 촉매용 담체 등의 응용으로 많은 관심이 집중되고 있다[3, 4].

동결건조 공정은 슬러리 내 고체분말 함량의 변화와 동결 및 소결조건에 따라 기공의 양 및 크기 등 기공특성을 정밀하게 제어할 수 있는 장점도 갖고 있어, SiC 및 hydroxyapatite 등 다양한 세라믹 다공체 제조에 응용되고 있다[5, 6]. 최근에는, CuO, WO_3 , MoO_3 등의 금속산화물 분말을 원료로 사용하여 분산안정성을 갖는 슬러리를 제조한 후, 동결건조 및 수소분위기 열처리를 통하여 금속 다공체로 제조하는 연구도 진행되고 있다[7-9]. 그러나 동결건조 공정으로 제조한 금속계 다공체의 다양한 응용을 위해서는 순수한 금속뿐만 아니라 합금계에 대한 연구가 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 열간 가공성과 해수에 대한 내식성이 우수하여 선박용 배관 또는 열교환기 등에 사용되

*Corresponding Author : Sung-Tag Oh, TEL: +82-2-970-6631, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: stoh@seoultech.ac.kr

는 Cu-30 wt% Ni 합금을 실험계로 선택하여 동결건조 공정에 의한 다공성 합금의 제조 가능성을 확인하고자 하였다. 동결제로는 camphene을 선택하였고 Cu-Ni 합금 상 제조를 위한 원료로는 CuO와 NiO의 복합분말을 사용하여 슬러리의 분산안정성 및 조성에 따른 미세구조를 조사하였다. 또한 동결건조에서의 기공형성 및 소결에 따른 기공구조 변화를 분석하여 공정조건에 따른 기공특성의 변화를 정량적으로 해석하고자 하였다.

2. 실험방법

Cu-Ni 합금에 대한 원료로는 CuO(99.9%, <2 μm , Kojundo Chemical Lab. Co., Japan)와 NiO(99%, 44 μm , Sigma-Aldrich Co., USA)분말을 사용하였다. 원료분말은 균일한 혼합과 응집체 제거를 위하여 고순도 ZrO_2 볼을 이용하여 24시간 동안 볼 밀링하였다. 동결제는 camphene ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, 95%, Sigma-Aldrich Co., USA)을 사용하였고, 볼 밀링한 CuO-NiO 혼합분말과 동결제 무게대비 0.1%의 분산제(oligomeric polyester)를 동결제와 함께 혼합한 후 약 50°C에서 magnetic stirrer를 이용하여 30분동안 혼합하였다. 제조된 슬러리에서 혼합분말의 양은 각각 5 및 10 vol%이 되도록 하였고, CuO-NiO 혼합분말은 수소환원 후 Cu-30 wt% Ni이 되도록 계산하여 첨가하였다.

슬러리의 동결은 자체 제작한 금형을 이용하였으며, 그림 1에 나타낸 것과 같이 하부는 높은 열전도도를 갖는 Cu plate로 되어있고 실린더는 Teflon으로 제작하였다. 동결과정에서 슬러리의 응고열이 효과적으로 하부의 Cu plate로만 전달되도록 Teflon 실린더를 가열하였으며[8], 금형의 하부는 -25°C로 냉각된 에탄올 bath에 위치하도록 하였다. 응고된 camphene 결정과 CuO-NiO 분말로 이루어진 성형

Fig. 1. Photograph of camphene/CuO-NiO specimen, frozen at -25°C in Teflon container with Cu bottom plate.

체는 금형으로부터 분리한 후 공기 중에서 48시간동안 승화시켜 동결제를 완전히 제거하였다. 동결제가 제거된 성형체는 승온속도 4°C/min로 300°C까지 가열한 후 1시간동안 수소환원 처리하였고 계속해서 850°C까지 가열하여 1시간동안 소결하였다. 슬러리의 분산 안정성은 분산안정화도 분석기(Turbiscan, France)를 이용하여 60°C에서 측정하였다. 성형체 및 소결체에서의 상변화는 XRD를 이용하여 분석하였고 기공크기 및 분포 등 미세구조 특성은 SEM으로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 금속산화물의 원료분말을 고순도 ZrO_2 볼을 이용하여 24시간 동안 밀링한 후 관찰한 미세구조 사진이다. 원료분말의 크기가 각각 2 μm 와 44 μm 인 CuO와 NiO 분말은 볼 밀링을 통하여 응집체가 일부 제거되고 균

Fig. 2. SEM image of ball-milled CuO-NiO powder mixture.

Fig. 3. Backscattering intensity versus the height in the sample at different times for the camphene/CuO-NiO slurries; (a) without and (b) with dispersant.

일하게 혼합되어 있음을 확인할 수 있다.

CuO-NiO 복합분말이 혼합된 camphene 슬러리에서 분산제 첨가에 따른 분산안정성의 변화를 측정하여 그림 3에 나타내었다. 분산안정성의 측정값인 backscattering percent는 시편용기에 빔을 가했을 때 위치에 따라 반사되어 나오는 빔의 양을 시간의 함수로 나타낸 것으로, 우수한 분산안정을 갖는 슬러리의 경우는 시간에 따른 입자의 침강이나 응집이 없기 때문에 backscattering percent는 일정한 값을 나타내게 된다[10]. 그림 2에 SEM사진으로 나타낸 바와 같은 분산제를 첨가하지 않은 슬러리의 경우는 (그림 3a) 시간이 경과함에 따라 backscattering 값이 변화하나, 분산제를 첨가한 경우는(그림 3b)는 거의 일정한 값을 나타낸다. 따라서 본 실험에서 사용한 분산제는 camphene/CuO-NiO 슬러리의 분산안정성 향상에 기여함을 확인할 수 있다.

그림 4는 원료로 사용한 복합분말 및 수소환원 처리후의 분말에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 원료분말에서는 CuO와 NiO의 피크만 관찰되나, 승온속도 4°C/min로 300°C까지 가열한 후 1시간동안 수소분위기에서 환원하고 850°C에서 소결한 경우는 Cu-Ni 합금 피크로만

Fig. 4. XRD patterns of (a) the initial CuO-NiO powder mixture and (b) hydrogen-reduced specimen.

존재함을 알 수 있다. 기존에 보고된 CuO 및 NiO의 환원 온도가 각각 200°C 및 270°C인 것을 고려하면[11, 12], 본 실험의 수소분위기 열처리 조건에서 산화물의 환원 및 고용체 형성이 가능하여 최종적으로 Cu-Ni 합금상으로 존재함을 알 수 있다.

동결건조한 성형체를 850°C에서 1시간 동안 소결한 후

Fig. 5. SEM micrographs of the porous Cu-Ni alloy, sintered in hydrogen atmosphere at 850°C for 1 h using a CuO-NiO contents of (a and b) 5 vol% and (c and d) 10 vol%.

Fig. 6. Magnified images of an internal wall of the large pores shown in Fig. 5: (a) 5 vol% and (b) 10 vol% CuO-NiO in camphene slurries.

의 다공체 미세구조 사진을 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)와 (c)는 CuO-NiO 복합분말의 첨가량이 각각 5 및 10 vol%인 경우이며 (b)와 (d)는 기공부위를 고배율로 관찰한 사진이다. 일방향으로 응고된 동결제 camphene의 건조과정에서 형성된 거대기공은 방향성을 가지며 존재하고, 분말의 첨가량이 증가함에 따라 거대기공의 크기는 약 100 µm에서 70 µm로 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 고체 입자가 포함된 슬러리의 응고에서 결정성장 거동은 고체 입자의 재배열 정도에 의존한다[13, 14]. 즉, 고체입자의 함량이 상대적은 높은 경우에는 camphene 결정의 성장이 고체입자에 의해 방해받기 때문에 상대적으로 작은 크기의 방향성 기공이 형성된다. 그러나 고체입자의 함량이 적은 경우에는 상대적으로 camphene 결정이 크게 성장할 수 있기 때문에 그림 5(a) 및 (c)와 같이 분말 첨가량의 증가에 따라 기공크기의 감소를 나타낸다.

한편, 거대기공 부위를 확대한 그림 5(b)와 (d)에서 보여주듯이, 내부에는 미세기공이 존재하며 분말의 첨가량이 증가함에 따라 그 크기가 감소함을 알 수 있다. 이러한 미세구조 특성을 자세히 분석하고자 거대기공 내부를 확대한 사진을 그림 6에 나타내었다. 5 vol% CuO-NiO가 첨가된 시편은(그림 6a) 상대적으로 기공의 크기가 크나 10 vol%에서는(그림 6b) 기공의 크기가 감소함을 확인할 수 있다. 거대기공의 내부 벽 등에 형성되는 미세기공은 동결제가 수지상 (dendrite) 형태로 응고될 때 수지상 주변으로 배치된 후 최종적으로 수지상사이의 공간으로 축적되는 고체 입자들 사이에서 형성되는 빈 공간에 기인한다 [14, 15]. 따라서 슬러리에서 고체입자의 함량이 많을수록 동결과정에서 축적되는 고체입자의 양이 증가하기 때문에 이러한 빈 공간의 크기 및 분율이 감소하는 것으로 해석할 수 있다.

그림 7은 미세기공의 지지대 (strut)를 관찰한 것으로, 약

Fig. 7. SEM micrograph for the strut of porous Cu-Ni specimen.

500 nm 크기의 미세한 입자들이 치밀화된 형태를 보여주고 있다. 일반적으로 볼 밀한 금속산화물 분말을 수소분위기에서 환원할 경우에 형성되는 금속입자는 나노크기를 갖는다. 따라서 지지대를 구성하는 나노크기의 Cu-Ni 입자는 소결과정 중에 입자성장 및 치밀화가 발생하여 그림 7과 같은 미세구조 특성을 보여주는 것으로 해석된다.

4. 결 론

동결건조 공정을 이용하여 다공성 Cu-Ni 합금을 제조하고자 CuO-NiO 분말이 포함된 camphene 슬러리를 원료로 하여 성형체를 제조하고 수소분위기에서 환원 및 소결처리 하였다. Oligomeric polyester가 분산제로 첨가된 슬러리는 분산 안정성을 나타내었고, 하부가 -25°C로 냉각된 금형에서 동결한 후 동결제 camphene을 제거한 성형체는 우수한 형태 안정성을 나타내었다. XRD 분석을 통하여

300°C에서 1시간동안 수소분위기에서 환원하고 850°C에서 소결한 성형체는 Cu-Ni 합금 상으로 존재함을 확인하였다. 소결한 다공체는 방향성의 거대기공과 미세기공을 동시에 가지는 미세구조 특성을 나타내었고 분말 첨가량이 5 vol%에서 10 vol%로 증가함에 따라 거대기공의 크기는 약 100 μm 에서 70 μm 로 감소하였으며, 미세기공도 크기 및 분율이 감소하였다. 분말 첨가량에 따른 기공특성의 변화는 슬러리의 응고과정에서 나타나는 고체입자의 재배열 정도와 수지상 사이의 공간으로 축적되는 고체입자의 거동으로 해석하였다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji and S. Kanzaki: J. Am. Ceram. Soc., **84** (2001) 230.
- [2] T. Fukasawa, Z.-Y. Deng, M. Ando, T. Ohji and Y. Goto: J. Mater. Sci., **36** (2001) 2523.
- [3] K. K. Mallick: J. Am. Ceram. Soc., **92** (2009) S85.
- [4] H. J. Hwang and J.-W. Moon: J. Kor. Ceram. Soc., **41** (2004) 229 (Korean).
- [5] B.-H. Yoon, E.-J. Lee, H.-E. Kim and Y.-H. Koh: J. Am. Ceram. Soc., **90** (2007) 1753.
- [6] E.-J. Lee, Y.-H. Koh, B.-H. Yoon, H.-E. Kim and H.-W. Kim: Mater. Lett., **61** (2007) 2270.
- [7] S.-T. Oh, S.-Y. Chang and M.-J. Suk: Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **22** (2012) s688.
- [8] N.-Y. Kwon and S.-T. Oh: J. Kor. Powd. Met. Inst., **19** (2012) 259 (Korean).
- [9] W. Lee and S.-T. Oh: J. Kor. Powd. Met. Inst., **19** (2012) 446 (Korean).
- [10] O. Mengual, G. Meunier, I. Cayré, K. Puech and P. Snabre: Talanta, **50** (1999) 445.
- [11] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Cu. 8 Aufl., System-Nummer 60, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1958) 84.
- [12] B. Jankovič, B. Adnađević and S. Mentus: Thermoch. Acta, **456** (2007) 48.
- [13] D. R. Uhlmann, B. Chalmers and K. A. Jackson: J. Appl. Phys., **35** (1964) 2986.
- [14] S. Deville, E. Maire, G. Bernard-Granger, A. Lasalle, A. Bogner, C. Gauthier, J. Leloup and C. Guizard: Nature Mater., **8** (2009) 966.
- [15] K. Araki and J.W. Halloran: J. Am. Ceram. Soc., **87** (2004) 2014.