

수소환원법에 의한 수용액 중 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 복합분말제조

이종현 · 변승환 · 원창환

충남대학교 금속응고 신소재 연구소

Preparation of $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ Composite Powder in the Aqueous Solution by H_2 Gas Reduction

J. H. Lee, S. H. Byun and C. W. Won

Rapidly Solidified Materials Research Center,

Chungnam National University, Taejeon 302-764

(Received April 29, 1997)

ABSTRACT $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ composite powders were prepared by hydrogen reduction of Cu^{2+} from ammoniacal copper sulfate solution on alumina core using autoclave. The copper reduction rate and the properties of copper layer were investigated using Scanning Electron Microscope(SEM), X-ray diffractometer, size and chemical analyzers. The reduction rate of Cu^{2+} showed the maximum value when the molar ratio of $[\text{NH}_3]/[\text{Cu}^{2+}]$ was 2. In order to prevent the agglomeration of Cu powder and enhance reduction rate, Fe^{2+} and anthraquinone which act as catalysis were added in the solution. Catalysis was effectively enhanced with the addition of two elements at a time. Optimum conditions obtained in this study were hydrogen reduction temperature of 205°C , stirring speed of 500 rpm and hydrogen partial pressure of 300 psi. Obtained $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ composite powders were found to have the uniform and continuous copper coating layer of nodule shape with 3~5 μm thickness.

1. 서 론

최근 항공기, 자동차등 첨단산업분야의 발달에 따라 제반 특성이 뛰어난 알루미늄 합금 소재들에 대한 요구가 증대되고 있다. 이에 따라 알루미늄 합금에 초미분 세라믹(산화물, 탄화물, 질화물등)을 강화재로 첨가하여 알루미늄 matrix에 균질하게 분산시켜 복합재료를 제조하면 높은 강도와 경도, 우수한 내마모성, 소재의 경량화 등의 기계적, 물리적 특성들이 개선되는 것으로 알려져 있다.^{1,2)}

금속기지 복합재료의 제조법에는 강화재의 형태에 따라서 Vortex법,³⁾ 분말야금법,⁴⁾ 가압주조법,⁵⁾ Rheocasting법,⁶⁾ Compocasting법⁷⁾ 등으로 구분할 수 있으며, 분산 강화재료는 Graphite, Al_2O_3 , SiC, SiO_2 , ZrO_2 등이 쓰이는데 이들 대부분이 기지합금과의 계면반응성과 젖음성이 좋지 않아 복합재료 제조시 이들 이종재료간의 젖음성을 개선하는 것이 매우 중요하다.^{8,9)}

현재 사용되고 있는 젖음성의 개선 방안으로는

1) 세라믹입자의 표면에 금속을 코팅하여 첨가하는 방법¹⁰⁾

2) 기지합금용탕에 계면활성원소 또는 계면활성제를 첨가하는 방법¹¹⁾

3) 액상선과 고상선사이의 온도로 유지된 알루미늄합금을 격렬하게 교반하면서 강화재를 첨가하는 방법 등이 있다. 그러나 액상금속에 대한 젖음성이 작은 비금속입자들을 금속이나 합금 matrix에 쉽게 분산시킬수 있는 방법에 대해서는 충분한 연구가 수행되지 못하였고, 특히 알루미늄 세라믹 입자위에 동을 코팅시키는 연구는 아직 전무한 상태이다.

본 연구에서는 알루미늄기 세라믹(Al_2O_3) 분산강화 복합재료를 제조하기에 앞서 먼저 세라믹입자(Al_2O_3)의 액상금속에 대한 젖음성을 향상시키기 위하여 가압침출조(Autoclave)내에서 수소환원법을 이용하여 세라믹입자의 표면에 금속 동을 코팅하여 동-알루미늄 복합분말을 제조하였으며, 이때 여러 반응인자에 따른 동이온의 환원속도, 동코팅층의 형태 및 생성속

도 등을 조사하였다. 즉, 황산동 수용액으로부터 수소환원에 의해 동을 석출 시킬 때 동 seed대신에 core material로 알루미늄입자를 사용하여 그 표면위에 동을 석출, 코팅시켜 균질하고 연속적인 동코팅층을 얻기 위한 최적조건을 구하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 알루미늄은 특급시약(99.0%)으로 일본 순정화학주식회사 제품을 사용하였고, 평균 입도는 50 μm 였다. 환원실험에 사용된 모든 시약들은 특급시약으로서 고순도(99.9%)의 약품을 사용하였고 수소는 정제하여 사용하였다.

알루미늄 코어입자 표면에 연속적인 동 코팅층을 갖는 동-알루미늄 복합분말을 제조하기 위하여 일정량의 황산동을 비이커에서 증류수 400 ml정도에 녹여 황산동수용액을 만든후(NH₄)₂SO₄를 실험에 필요한 만큼 첨가하여 황산동염 수용액을 만든다. 알루미늄 분말 5 g과 위에서 준비된 황산동염수용액 그리고 첨가제(Fe²⁺, FeSO₄ 및 Anthraquinone)의 혼합용액 600 ml를 그림 1과 같이 가압침출조(Autoclave: 용적 1 l, Parr사 제품)에 넣은 후 밀폐시킨다. 이어서 가압침출조의 가스주입 및 방출 밸브를 열고 질소가스를 넣어 purging하여 용기내의 잔류공기를 제거하고 가열과 교반을 시작하여, 실험온도에 도달할 때 수소가

스를 주입하여 환원실험을 시작하였다. 교반속도, 반응온도, 반응시간, 수소분압 등 실험조건을 변화시키며 수소환원을 행하였다. 환원반응 후 코팅용액을 ICP 또는 AA를 이용하여, 화학분석을 하여 동의 환원율을 구하였다. 이때 환원율은 코팅된 동 의 량과 코팅되지 않고 석출된 동 그리고 용기벽에 붙은 동을 분리하여 계산하여야 하나, 코팅된 분말을 따로 분리할수 없어 동시에 합하여 환원율로 계산하였다. 광학현미경과 SEM을 이용하여 반응산물의 동코팅층의 단면 및 표면상태를 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 코팅용액중 Fe²⁺ 첨가량의 변화에 따른 동의 환원율을 보이고 있다. 그림으로부터 Fe²⁺의 첨가량이 증가할수록 반응의 환원율이 증가함을 알 수 있고, 특히 Fe²⁺를 첨가하지 않았을 경우에는 약 64% 정도의 환원율을 보이지만 Fe²⁺의 첨가량이 점차로 증가할수록 환원율이 증가함을 알 수 있다. 실험에서 얻은 복합분말의 단면을 광학현미경으로 관찰한 결과 그림 3과 같이 Fe²⁺을 첨가하지 않았을 경우에는 알루미늄 입자표면 위에 동의 석출코팅이 불량하였으나 Fe²⁺을 0.5 g/l 첨가시 알루미늄 입자 표면위에 약간의 동 석출이 이루어졌으며, 1.0 g/l 이상에서는

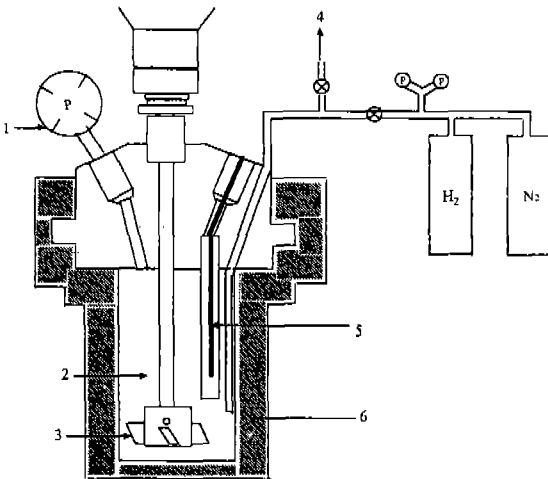


Fig. 1. Schematic diagram of autoclave. 1) pressure gage, 2) reaction vessel, 3) stirrer, 4) sampling out, 5) temperature controller, 6) heating element.

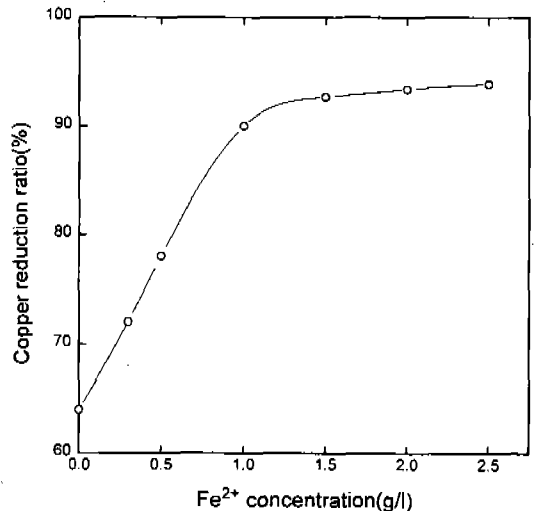


Fig. 2. Effect of Fe²⁺ concentration in solution on copper reduction rate. (Cu²⁺ initial conc.: 11.5 g/100 ml, NH₄⁺/Cu²⁺: 2.0, temp.: 205 °C, stirring speed: 500 rpm, hydrogen pressure: 300 psi).

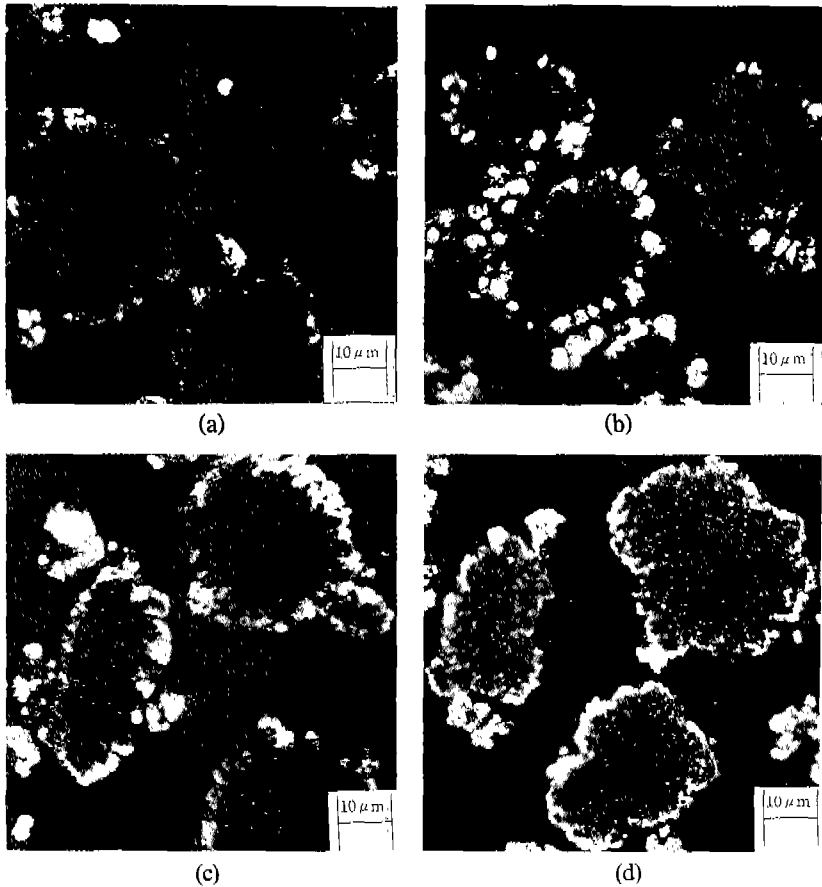


Fig. 3. Optical micrographs of cross sections of Cu-coated alumina composite powders produced at different concentration of Fe^{2+} ($\times 200$) ($[NH_3]/[Cu^{2+}]$: 2.0, temp.: $205^\circ C$, strring speed: 500 rpm, H_2 pressure: 300 psi. (a) Fe^{2+} : 0.08 g/l, (b) Fe^{2+} : 0.3 g/l, (c) Fe^{2+} : 0.5 g/l, (d) Fe^{2+} : 1.0 g/l).

입자표면위에 연속적이고 균일한 동석출이 이루어졌음을 볼 수 있다. 이상의 결과로부터 Fe^{2+} 는 동 환원 반응시 촉매제의 역할과 동입자의 응집현상을 방지하여 알루미늄 입자표면위에 균일한 동 코팅층이 형성되게 하는 것을 알 수 있다.

금속염 수용액으로부터 수소가스로 금속을 환원, 침전시킬 때의 반응식은



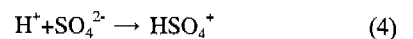
식(1)로 주어지며 평형 상수는 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$K = \frac{a_{H^+}^2}{a_{M^{2+}} \cdot a_{H_2}} \quad (2)$$

따라서 식(3)과

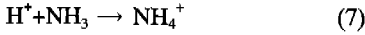
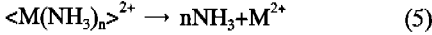
$$\log a_M^{2+} = -2pH - (\log K + \log a_{H_2}) \quad (3)$$

같은 관계가 성립되어 일정온도와 수소압력하에서 침전이 일어남을 알 수 있으며 평형상태에서 $\log a_M^{2+}$ 와 수용액의 pH는 직선관계이며 이 직선의 기울기는 2가 됨을 알 수 있다. 위의 식으로부터 보다 많은 금속을 침전시키기 위해서는 수소이온이 생성되자마자 제거시키면 되는데 이를위해 sulfate이온을 첨가하여 아래 식 (4)와 같이 bisulfate를 형성시키는것과



알카리 영역에서 침전이 이루어지도록 하는 것이다. 그러나 pH 7이상에서는 수산화물이 생성되므로 침전을 방해하게 된다. 따라서 이와 같은 침전을 방지하기 위해서는 금속이온을 complex(착화합물)로

만들어 주어야 한다. 그러나 이와 같은 착화반응이 너무 강하면 free 금속이온 농도가 너무 낮아 환원이 일어나지 않으므로 적당한 양의 complexing agent를 첨가해야만 한다. 동염 수용액의 일반적인 complexing agent로서는 암모니아를 첨가하는데 다음과 같은 반응에 의해 금속이 침전된다.



위의 사실로부터 암모니아 농도가 증가하면 유리산의 중화작용으로 동이온의 침전은 촉진되지만 착화반응에 기인하여 환원될 수 있는 동이온의 감소 때문에 반응은 방해받게 된다. 따라서 최적조건의 $[\text{NH}_3]/[\text{Cu}^{2+}]$ 몰비값이 존재하게 되고, Cu^{2+} 의 수소환원 침전반응에서 암모니아의 작용은 식 (8)과 같이 주어진다.

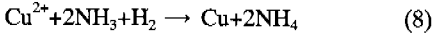


그림 4는 $[\text{NH}_3]/[\text{Cu}^{2+}]$ 몰비의 변화에 따른 동의 환원율을 나타내고 있으며 몰비가 2.0일 때 가장 높은 환원율을 나타내었고 이때 얻은 시료에 대한 현미경 관찰결과 환원율이 가장 높은 몰비 2.0에서 보다 많은 동의 석출코팅이 일어났음을 알 수 있었다. 따라

서 위에서 언급한 바와 같이 Cu이온을 많이 석출시키기 위한 한 방법으로 알칼리 영역에서 수소환원이 이루어져야만 하나 금속이온의 침전을 막기 위해 알칼리로 NH_3 이온을 첨가하여 금속착화합물을 만들어야 하는데 너무 과잉으로 첨가하면 수용액 중의 동이온 농도가 줄어들므로 본 실험의 경우 $[\text{NH}_3]/[\text{Cu}^{2+}]$ 의 비가 2일 때 최적임을 나타내었다.

일반적으로 수용액으로 부터 수소가스에 의해 금속이온을 환원, 석출시키는 경우 수용액의 온도가 너무 높으면 금속염이 석출되어 불순물로 존재하게 되기 때문에 비교적 빠른 반응속도를 얻을 수 있는 알맞은 반응온도가 요구 된다. 그림 5는 환원온도를 145°C에서 부터 205°C까지 변화시켰을 때 동의 환원율을 나타내고 있다. 이 그림에 의하면 145°C에서는 전혀 환원이 일어나지 않았지만 160°C 이상에서는 약 90%의 환원율을 보였고 그림 3의 d)와 같이 동이 알루미늄 입자 표면에 균일하고 연속적으로 코팅이 이루어졌다.

알루미늄 입자표면에 연속적인 동금속을 석출시키기 위해서는 적정 수소압, 동이온 농도, 촉매제들간의 조합이 이루어져야 하고 이들이 알루미늄 입자 표면으로 연속 확산 또는 접촉하기 위해서는 수용액의 기계적 교반이 필요하며, 교반속도가 동의 환원율에 미치는 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림에서 보는

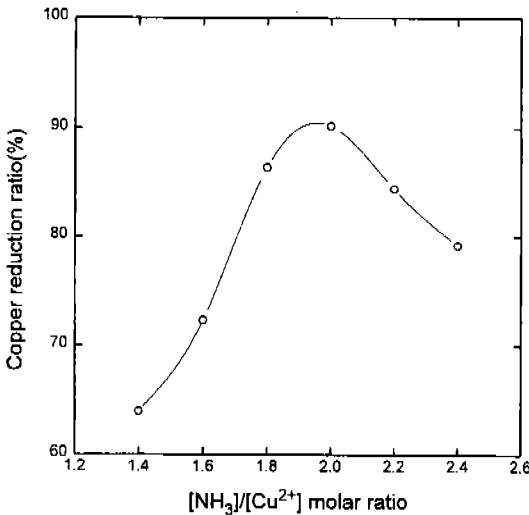


Fig. 4. Effect of $[\text{NH}_3]/[\text{Cu}^{2+}]$ molar ratio on Cu reduction ratio. (Cu^{2+} initial conc.: 11.5 g/100 ml, Fe^{2+} : 1.0 g/l, temp.: 205°C, stirring speed: 500 rpm, hydrogen pressure: 300 psi).

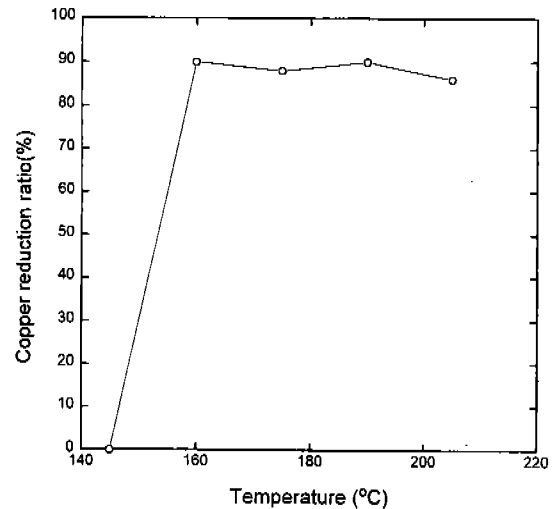


Fig. 5. Effect of temperature on copper reduction ratio. (Cu^{2+} initial conc.: 11.5 g/100 ml, $\text{NH}_3/\text{Cu}^{2+}$: 2.0, Fe^{2+} : 1.0 g/l stirring speed: 500 rpm, hydrogen pressure: 300 psi).

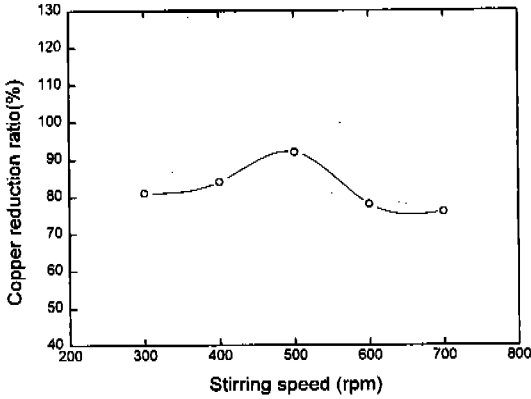


Fig. 6. Effect of string speed on copper reduction ratio. (Cu^{2+} initial conc.: 11.5 g/100 ml, $\text{NH}_3/\text{Cu}^{2+}$: 2.0, Fe^{2+} : 1.0 g/l temp.: 205 °C, hydrogen pressure: 300 psi).

바와 같이 500 r.p.m.까지는 교반속도가 증가함에 따라 수용액중의 동환원율이 증가하다가 그 이상에서는 오히려 환원율이 감소함을 알 수 있다.

수소분압에 따른 동의 환원율을 그림 7에서 보여 주고 있는데 수소분압이 300 psi까지는 분압이 증가할수록 환원율은 증가하다가 그 이상에서는 큰 변화가 없다가 400 psi 이상에서는 오히려 감소하였다.

그림 8은 고체 촉매제인 Anthraquinone의 영향을 알아보기 위해 Fe^{2+} 와 함께 그 첨가량을 변화시켜 가면서 실험을 행한 것을 보여주고 있는데 Fe^{2+} 를 첨가하지 않고 Anthraquinone를 0.3 g/l를 첨가했을 경우에는 환원율이 약 77%를 나타내었으나 Anthra-

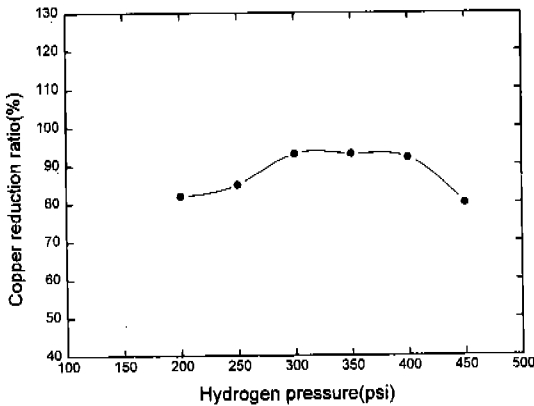


Fig. 7. Effect of hydrogen pressure on copper reduction ratio. (Cu^{2+} initial conc.: 11.5 g/100 ml, $\text{NH}_3/\text{Cu}^{2+}$: 2.0, Fe^{2+} : 1.0 g/l temp. : 205 °C, stirring speed: 500 rpm).

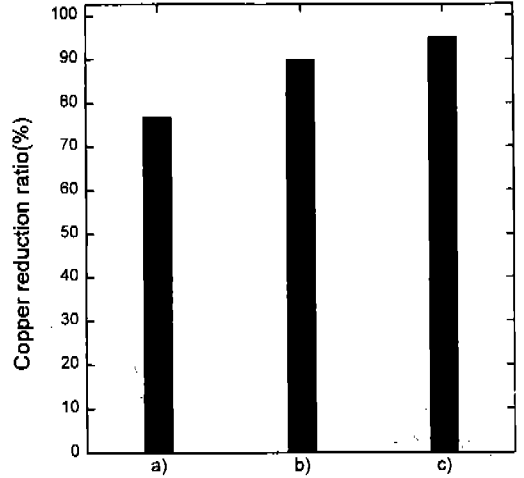
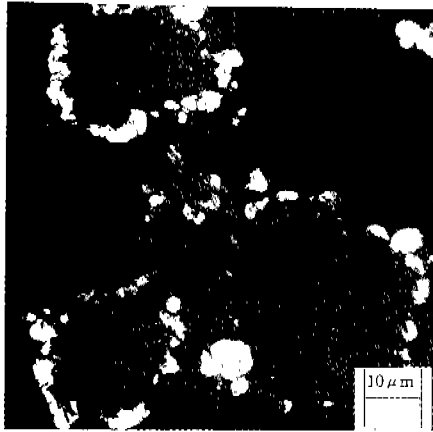


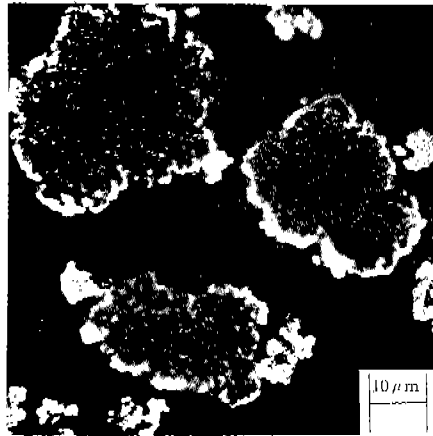
Fig. 8. Effect of anthraquinone on the rate of reduction. (Cu^{2+} initial conc.: 11.5 g/100 ml, $\text{NH}_3/\text{Cu}^{2+}$: 2.0, temp.: 205 °C, stirring speed: 500 rpm, H^2 pressure: 300 psi). (a) Fe^{2+} : 0.0 g/l, anthraquinone: 0.3 g/l, (b) Fe^{2+} : 1.0 g/l, anthraquinone: 0.0 g/l, (c) Fe^{2+} : 1.0 g/l, anthraquinone: 0.3 g/l.

quinone을 첨가하지 않고 Fe^{2+} 만을 1.0 g/l 첨가했을 경우에는 90%의 환원율을 보이고 있다. 그리고 Fe^{2+} 와 Anthraquinone을 동시에 첨가했을 경우에는 약 95%에 가까운 환원율을 보여주고 있으며 그림 9에서 처럼 촉매제로서 Fe^{2+} 와 Anthraquinone을 동시에 첨가 했을 경우에는 그 단면의 코팅층이 양호함을 알 수 있었다. 이상의 사실로부터 Fe^{2+} 와 Anthraquinone가 촉매제로서 역할을 하고 동시에 첨가했을 경우에는 상승효과를 나타내어 더 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

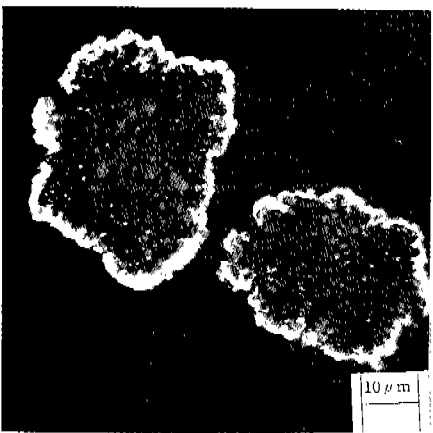
이상의 실험을 통하여 얻어진 최적조건 즉, 수소 환원온도 205°C, 수소분압 300 psi, 교반속도 500 r.p.m. Fe^{2+} :1.0 g/l, anthraquinone:0.3 g/l의 실험 조건하에서 얻은 복합분말의 단면을 광학현미경으로 관찰한 결과 그림 9의 c)와 같이 두께 약 3~5 μm 의 균질하고 연속적인 코팅층을 얻을 수 있었고, 그림 10에서 처럼 알루미늄 입자위의 코팅표면은 포도송이 모양의 동층으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이 복합분말을 입도 분석기로 분석한 결과 평균입도가 61 μm 로서 코팅전보다 약 10 μm 가 증가하였다. 그림 11은 동코팅된 알루미늄분말을 X-ray로 분석한 결과를 나타낸 것인데 그림에서와 같이 알루미늄과 동 피크만이 나타남을 알 수 있다.



(a)

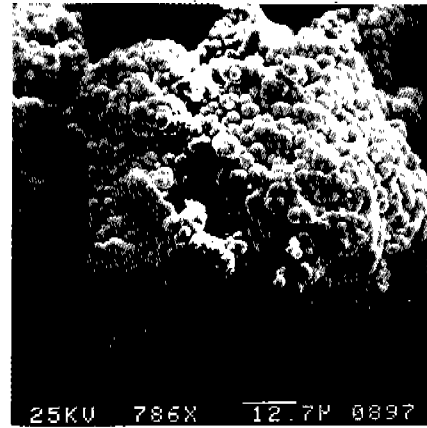


(b)



(c)

Fig. 9. Optical micrographs of cross sections of Cu-coated alumina composite powders produced at various surfactants ($\times 200$) ($[\text{NH}_3]/[\text{Cu}^{2+}]$: 2.0, temp.: 205 °C, string speed: 500 ppm, H₂ pressure: 300 psi).



(a)



(b)

Fig. 10. SEM photographs of Cu-coated alumina composite powders produced on the optimum condition. (optimal condition: temp.: 205 °C, string speed: 500 rpm, H₂ pressure: 300 psi).

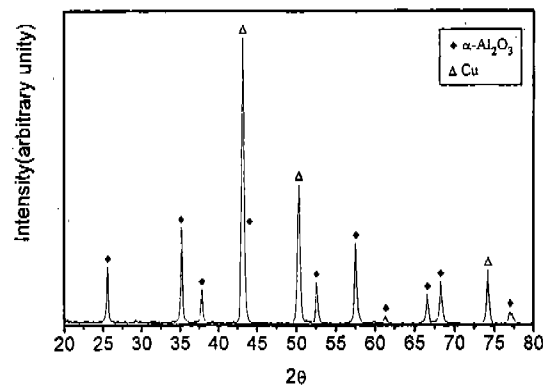


Fig. 11. X-ray diffraction pattern of Cu-coated alumina powder.

4. 결론

Autoclave를 이용한 동의 수소환원법에 의한 동-알루미늄(Cu-Al₂O₃) 복합분말 제조 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) [NH₃]/[Cu²⁺] 몰 비가 증가함에 따라, 동 환원속도는 증가하여 몰비 2.0일 때 최고값을 나타내고 그 이상에서는 오히려 환원속도가 감소하였다.

2) Fe²⁺의 첨가는 동침전시 촉매효과와 균일한 코팅층을 얻을 수 있었으며 anthraquinone의 동시첨가는 촉매효과를 상승시켰다.

3) 동의 침전은 교반속도, 수소압력, 반응온도에 영향을 받았고 본 실험에서의 최적조건은 각각 500 r.p.m., 300 psi, 205℃임을 확인하였다. 이때 제조된 분말은 알루미늄 입자 표면위에 균질하고 연속적인 nodule형상(3~5 μm 두께)의 동층을 갖는 복합분말을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Andreas Mortensen and James A. Cornie; *J. of Metals*,

40(2) (1988) 12-15.

2. X. Dumant, E. Beaugnon and G. Regazzoni; *J. of Metals*, 41(11) (1989) 12-15.
3. 崔政喆, 朴翊昊 驛; 複合材料, 半島出版社(1990) 7-10.
4. H. J. Hegge and M. D. Hossen; *J. of Mater. Sci.*, 25 (1990) 2335-2338.
5. T. W. Clyne and M. G. Bader; *J. of Mater. Sci.*, 20 (1985) 85-96.
6. F. A. Giro, L. Albingre, J. M. Quenisset and R. Naslain; *J. of Metals*, 39(11) (1987) 18.
7. C. S. Sivaramakrishnan and R. K. Mahanti; *Aluminium*, 57(12) (1981) 820-821.
8. D. A. Weirauch and W. J. Krafick; *Metal. Trans.*, 21A, (1990) 1745-1751.
9. F. Delanny, L. Froyen and A. Deruytere; *J. of Mater. Sci.*, 22 (1987) 1-16.
10. R. B. Bhagat, M. F. Amateau and J. C. Conway; *J. of Composite Materials*, 23(9) (1989) 961-975.
11. Mokoto Kobash and Takao Choh; *J. of Japan Inst. Metals*, Vol. 54(1) (1990) 76-83.