

알칼리 표면개질을 통한 다공성 알루미늄 합금의 하이브리드 기공구조 형성

서영익 · 김영문 · 이영중 · 김대건 · 이규환^a · 김영도*
한양대학교 신소재공학부, ^a한국과학기술연구원

The Formation of Hybridized Porous Structure of Al Alloy by Alkali Surface Modification

Young Ik Seo, Young Moon Kim, Young Jung Lee, Dae-Gun Kim,
Kyu Hwan Lee^a and Young Do Kim*

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
^aComputational Science Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-650, Korea
(Received January 2, 2009; Received in revised form January 22, 2009; Accepted February 9, 2009)

Abstract To improve the filtration efficiency of porous materials used in filters, an extensive specific surface area is required to serve as a site for adsorption of impurities. In this paper, a method for creating a hybridized porous alloy using a powder metallurgical technique to build macropores in an Al-4 wt.% Cu alloy and subsequent surface modification for a microporous surface with a considerably increased specific surface area is suggested. The macropore structure was controlled by granulation, compacting pressure, and sintering; the micropore structure was obtained by a surface modification using a dilute NaOH solution. The specific surface area of surface-modified specimen increased about 10 times compare to as-sintered specimen that comprised of the macropore structure. Also, the surface-modified specimens showed a remarkable increase in micropores larger than 10 nm. Such a hybridized porous structure has potential for application in water and air purification filters, as well as membrane pre-treatment and catalysis.

Keywords : Porous surface, Pore structure control, Alkali surface modification, Hybrid pore structure

1. 서 론

다공성 재료는 낮은 밀도에도 불구하고 가지는 물리적, 열적, 전기적, 음향학적 그리고 기계적 특성으로 인하여 환경, 에너지 관련 핵심 소재로 떠오르고 있으며, 그 예로서 에너지 흡수 시스템, 경량 구조물, 이차전지 및 각종 오·폐수 및 매연 정화용 필터 등에 많이 이용되고 있다[1-4]. 특히 높은 기공율을 갖는 다공성 재료는 내부에서 오염물질의 물리·화학적 흡착에 의해 오염된 유체를 걸러낼 수 있는 특징을 가짐으로써 오·폐수 및 매연 정화용 필터로서의 사용이 크게 기대되고 있다. 따라서 높은 비표면적,

우수한 투과 및 여과 특성 그리고 균일한 조직을 가지는 열린 기공구조에 관한 연구는 필수적이라 할 수 있다[5-9]. 필터로 사용되기 위해서는 두 가지의 중요한 특성이 필요한데 하나는 유체를 잘 통과할 수 있도록 하는 투과특성과 다른 하나는 유체내의 오염물을 잘 걸러낼 수 있도록 하는 여과특성이다. 그 중에서 투과특성은 높은 기공율과 함께 기공의 크기를 크게 함으로써 확보가 가능하지만 투과특성만 높으면 다른 특성인 여과특성은 반대로 감소하게 된다. 여과특성의 경우, 비표면적이 증가함에 따라 오염물질이 표면에 흡착 및 여과될 확률이 높아지기 때문에 여과 특성의 증대를 위해서는 필수적으로 비표면적의

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-2220-0408; E-mail : ydkim1@hanyang.ac.kr]

증가가 요구된다. 따라서, 높은 비표면적 및 여과특성을 위해선 나노크기의 기공이 필요하게 되지만, 나노기공으로 연결된 구조의 필터는 여과 특성은 우수한 반면 나노기공에 의해 형성된 좁은 채널이 확산저항(Diffusional impedance)을 유발하여 유체의 대량수송을 방해하는 역할을 하게 된다[10-15]. 그러므로 수십 μm 크기의 매크로기공 형성을 통해 높은 투과 특성은 유지하고 그 기공의 표면에 여과 특성을 향상시켜줄 수 있는 마이크로기공을 형성시킴으로써 매크로기공과 마이크로기공이 복합화된 하이브리드 기공 구조를 가지는 필터에 관한 연구가 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 분말야금학적 방법과 알칼리 표면개질을 통하여 매크로기공과 마이크로기공이 복합화된 하이브리드 기공구조를 가지는 알루미늄 합금 소결체를 제조하였고 그 중 알칼리 표면개질 공정이 다공성 알루미늄 소결체의 하이브리드 기공구조 형성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

Al-4 wt.%Cu 혼합분말제조에 사용된 Al 원료분말과 Cu원료분말은 평균입도가 각각 30 μm , 15 μm 의 순도 99.9%를 가지는 일본 고순도화학사(Kojundo Chemetal. Co.)의 분말로 불규칙한 형상을 하고 있다. Al에 Cu분말을 무게비로 4%를 칭량하여 스테인레스 볼과 함께 폴리머 용기에 장입 후 3-D mixer (Turbula GmbH, Germany)를 이용하여 볼밀링을 수행하여 입상화(Granulation)된 분말을 제조하고자 하였다. 이 때 볼과 분말의 장입비는 16:1이었고, 42 rpm에서 3시간동안 수행하였으며 제조된 분말은 50 메쉬와 100 메쉬의 체거름(sieving)을 통해 원하는 크기를 가지는 구형분말로 분급(classification)하였다. 분급을 통해 얻어진 구형분말을 20~100 MPa의 성형압력으로 일축가압성형(uniaxial pressing)을 하였고, 제조된 성형체는 질소 분위기에서 10°C/min의 속도로 승온하여 605°C에서 1시간동안 소결하였다.

알칼리 표면개질 공정은 다공성 소결체를 알칼리 수용액에서 적정시간 동안 처리하는 1단계와 이어서 끓는 물 속에서 처리하는 2단계로 구성되어 있으며 매크로기공 구조를 형성하고 있는 다공성 알루미늄 소결체의 표면에 마이크로기공 구조를 형성시키고자

위와 같은 방법의 표면개질 공정을 적용하였다. 알칼리 처리는 다공성 알루미늄 소결체를 0.005M, 0.05M의 NaOH 수용액에서 80°C, 1분 동안 반응을 시켜 알칼리 표면개질을 수행하였다. 그리고 알칼리 처리된 다공성 알루미늄 소결체를 생성된 표면층의 안정화를 위하여 끓는 물 속에서 30분 동안 침지하였다.

주사전자현미경(SEM)을 이용하여 시편의 미세조직을 관찰하였으며, 각 샘플의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 5번 측정 후 평균을 구하였다. 또한, 알칼리 표면개질 후 시편의 표면에 형성된 마이크로기공층의 상분석을 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 실시하였다. 또한 주사전자현미경을 이용하여 표면개질 전, 후의 다공성 알루미늄 소결체의 미세조직을 관찰하였으며, 매크로기공 및 마이크로기공의 크기 및 분포 그리고 비표면적의 변화를 확인하기 위하여 Mercury Injection Porosimetry(MIP) 및 Brunauer-Emmett-Teller(BET)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Guo 등의[16] 연구에서는 알루미늄 분말의 소결이 어려운 이유로 분말의 표면에 형성된 자연산화막이 소결공정 중 알루미늄 원자의 확산을 방해하기 때문인 것으로 보고하였다. 그래서 Schaffer, Sercombe 및 Min 등의[17-19] 연구자들은 알루미늄 분말에 Cu 분말을 첨가하여 천연액상을 형성함으로써 순수 알루미늄 분말에 비해 소결성이 훨씬 증대됨을 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 알루미늄 분말에 Cu 분말을 4 wt.%의 조성이 되도록 첨가하여 소결공정 중 입상화된 분말간에 목형성의 촉진과 함께 소결성을 증대시키고자 하였다. 그림 1(a)는 3시간 동안 입상화 공정을 실시한 Al-4 wt.% Cu 분말의 미세조직을 보여주고 있다. 입상화 공정 후 구형태의 약 500 μm 이하의 크기를 가지는 분말을 얻을 수 있었으며 이 분말을 각각 100~150, 150~300 μm 그리고 300~500 μm 의 크기로 분급하여 20~100 MPa의 압력으로 성형 후 소결을 실시하였다. 제조된 다공성 소결체의 밀도를 측정된 결과 분말의 크기에 관계없이 모든 시편에서 약 45%의 기공율을 나타내었으며, 성형압력이 20에서 100 MPa로 높아질수록 기공율은 45%에서 32%로 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

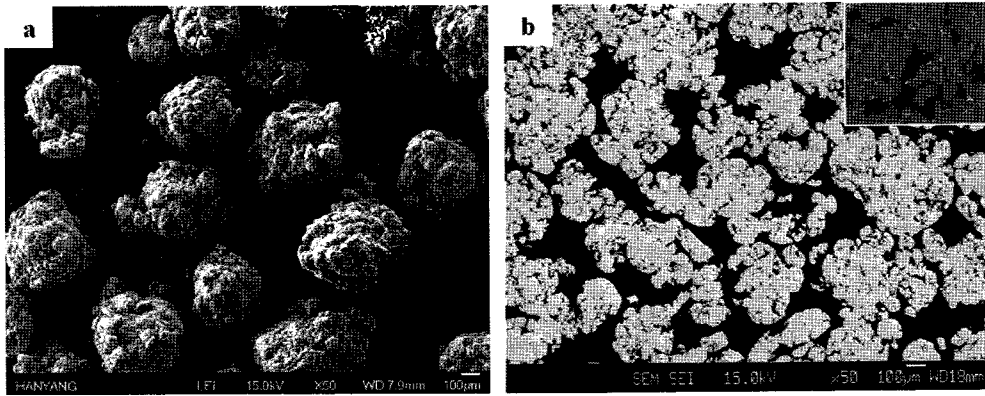


Fig. 1. SEM micrographs of (a) Al-4 wt.% Cu powder mixture granulated for 3h and (b) porous sintered body. The Al₂Cu phase (white spots) can be shown by the BSE image in the upper right corner.

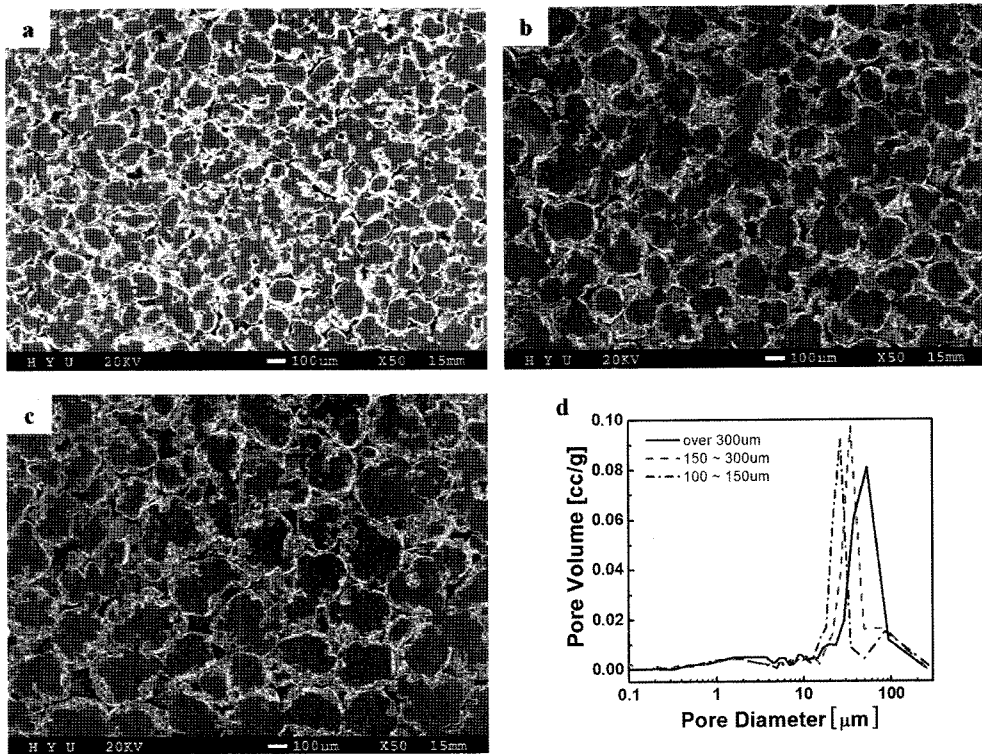


Fig. 2. SEM images of porous Al-4 wt.% Cu sintered body with (a) 100-150, (b) 150-300, (c) 300-500 μm at 20 MPa and (d) its pore size distribution by mercury injection porosimetry.

한편, 입상화된 분말간 목형성의 촉진 및 액상 형성을 통한 소결성을 증대시키기 위하여 성형체를 공정온도 이상인 605°C에서 실시하였다. 그러나 610°C 이상에서 소결할 경우 소결체의 수축이 발생하는 것을 관찰할 수 있었다. 그림 1(b)는 20 MPa의 압력으로 성형 후 소결한 소결체의 주사전자현미경을 이

용한 단면사진을 보여주고 있는데 매크로기공을 형성하기 위한 입계 기공(Intergranular Pore)과 입상화 공정 중 형성된 수~수십 μm 크기의 입내 기공(Intragranular Pore)의 두 가지 형태의 기공구조로 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 소결 후 기공을 변화 및 수축이 발생하지 않으면서 입상화된

분말들 사이에 소결이 성공적으로 일어난 것을 보여주고 있다. 한편, 그림 1(b)의 오른쪽 위편에 소결체 내 형성된 Al_2Cu 상을 BSE 이미지로 관찰하였으며 밝은 부분이 Al_2Cu 상을 나타낸다.

사용된 분말의 크기에 따라 형성되는 기공의 크기 변화를 관찰하기 위하여 각각 100~150, 150~300 μm 그리고 300~500 μm 의 크기를 가지는 분말을 이용하여 20 MPa에서 성형 및 소결을 실시하였으며 그 미세조직과 porosimeter를 이용한 기공의 크기 및 분포를 그림 2에 나타내었다. 보는 바와 같이 모든 시편에서 기공율은 약 45%로 비슷하지만 porosimeter 측정결과에서 보여주는 것처럼 분말의 크기가 클수록 형성되는 기공의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 사용되는 분말의 크기가 클수록 같은 기공율에서 기공크기를 증가시킴으로써 투과특성의 증대를 꾀할 수 있음을 의미한다.

그림 3은 소결체 내부의 기공의 표면을 관찰한 것으로 0.05M NaOH 수용액에서 표면개질한 시편 및 0.005M NaOH 수용액에서 표면개질한 시편의 표면을 보여주고 있다. 그림 3(a)와 (b)에서 보는 바와 같이 밀집된 플레이크상 형태의 미세조직을 형성하고 있는 것이 관찰되었다. 또한 0.05M에서 표면개질된 시편에서 형성된 플레이크 상은 0.005M에서 표면개질된 시편에서 형성된 플레이크 상에 비해 더 작고 치밀하게 형성된 것을 볼 수 있으며, 0.005M에서 표면개질된 시편은 상대적으로 덜 밀집된 플레이크 상을 보여주고 있으며 두께는 약 20 nm에 약 100~200 nm의 폭을 가지는 것을 볼 수 있다. 이는 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 NaOH 수용액의 농도가 높아질수록 높은 반응속도와 함께 핵생성 속도 또한 크게 증가시켜 플레이크 상이 치밀하게 뒤덮이는 것으로 판단된다. 이와는 반대로 NaOH 수용액의 농

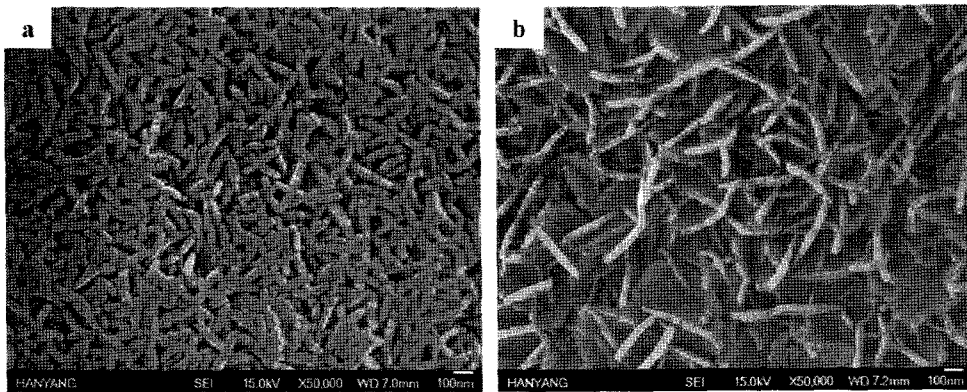


Fig. 3. SEM morphologies of surface modified specimens with various NaOH concentrations; (a) as-treated with 0.05M NaOH solution and (b) as-treated with 0.005M NaOH solution.

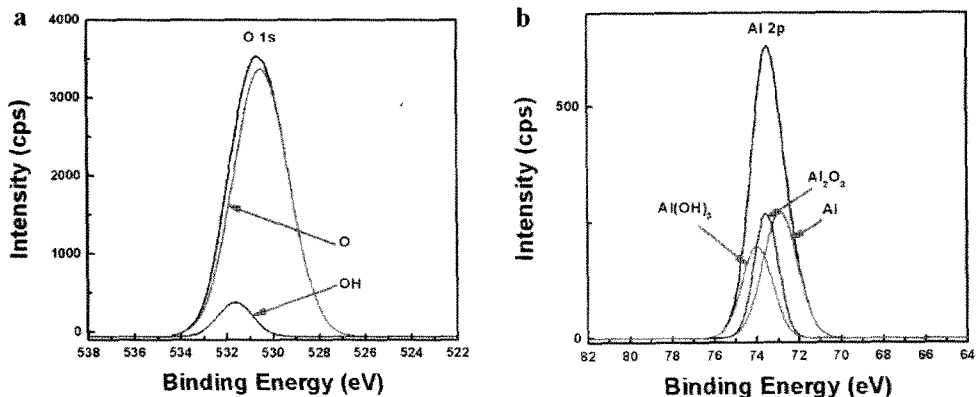
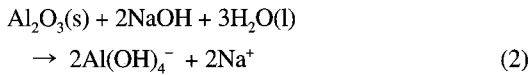
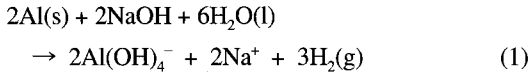


Fig. 4. XPS spectra of surface modified specimen with 0.005M NaOH solution; (a) O 1s peak and (b) Al 2p peak.

도가 낮으면 반응속도의 저하로 인해 핵생성 속도가 느려지게 되고 그로 인해 플레이크 상의 형성이 상대적으로 많이 이루어지지 않은 것으로 판단된다.

이렇게 형성된 표면층 플레이크의 상분석을 위하여 XPS 분석을 실시한 결과 생성된 마이크로기공층은 그림 4에서 보는 바와 같이 $Al(OH)_3$ 상을 형성하고 있는 것으로 관찰되었다. 이와 같이 형성된 마이크로기공층은 다음과 같은 반응을 통하여 생성되었을 것으로 여겨진다.



알루미늄과 NaOH 수용액 사이의 반응은 표면에 존재하는 자연산화막인 Al_2O_3 와의 반응을 같이 고려해야 하며, 이 반응은 실온에서도 일어나는 반응으로 그 결과 수소가 발생하게 된다. 이 반응으로 인해 알루미늄에이트 이온(Aluminate, $Al(OH)_4^-$)으로 구성된 겔(Gel) 형태의 층을 형성하게 된다. 알칼리 처리 후 이어지는 끓는 물에서의 안정화 처리로 인하여 수산화 알루미늄(Aluminum hydroxide, $Al(OH)_3$)과 수산화 이온(OH^-) 사이의 이온결합으로 이루어진 Aluminate 겔 층은 이온결합이 끊어지면서 $Al(OH)_3$ 로 상변화가 일어나는 것으로 여겨진다.

또한, 그림 3(a)와 (b)에서 보여준 바와 같이 표면 개질에 의해 형성된 마이크로기공층의 비표면적 측정과 기공 크기 및 분포의 정량적 변화를 BET를 이

용하여 관찰한 후 그림 5에 나타내었다. 비슷한 기공율을 가지는 표면개질 전 시편, 0.05M NaOH 수용액 표면개질 시편 및 0.005M NaOH 수용액 표면개질 시편의 비표면적을 측정된 결과 각각 $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$, $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 그리고 $7.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 가지는 것으로 나타났다. 표면개질 전 시편과 비교하였을 경우 비슷한 기공율(45~46%)을 가짐에도 불구하고 0.005M NaOH 수용액 표면개질 시편의 경우 약 10배 가량 증가하였으며, 0.05M NaOH 수용액 표면개질 시편의 경우 약 5배 가량 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 이전에도 언급한 바와 같이 비표면적의 큰 증가는 낮은 농도의 NaOH 수용액에 의해 상대적으로 덜 치밀한 형태로 밀집된 플레이크 상을 형성하기 때문인 것으로 여겨진다. 또한, BET를 이용한 표면개질 전, 후의 기공의 크기 및 분포의 변화를 관찰한 결과, 보는 바와 같이 표면개질 전의 시편에서는 마이크로 기공이 거의 관찰되지 않는 반면 표면개질 후에는 많은 양의 마이크로 기공, 특히 10 nm 이상의 마이크로 기공이 크게 증가한 것을 관찰할 수 있었다.

따라서, 이와 같이 하이브리드 기공구조를 가지는 다공성 알루미늄 소결체는 필터의 투과 및 여과 효율성을 증대시킴으로써 인해 오펜수 및 매연 정화 시스템의 효율을 크게 제고시킬 수 있는 필터 소재로써 각광받을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 매크로기공과 마이크로기공이 복합화된 하이브리드 기공구조를 가지는 알루미늄 합금 소결체를 분말야금학적 방법과 알칼리 표면개질을 통하여 제조하고 이때 알칼리 표면개질 공정이 다공성 알루미늄 소결체의 하이브리드 기공구조 형성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 분말야금학적 방법으로 20 MPa의 낮은 성형압력과 605°C 1시간의 소결조건으로 수축없이 입상화된 분말을 소결할 수 있었으며 이때 소결체의 기공율은 약 45%를 가지는 것으로 나타났다.

2. 끓는 NaOH 수용액에서 1분 동안의 알칼리 처리와 끓는 물에서 30분간 안정화 처리를 실시한 결과 매크로기공 표면에 마이크로기공층이 형성됨을 관찰하였다. 또한 XPS를 이용하여 마이크로기공층의

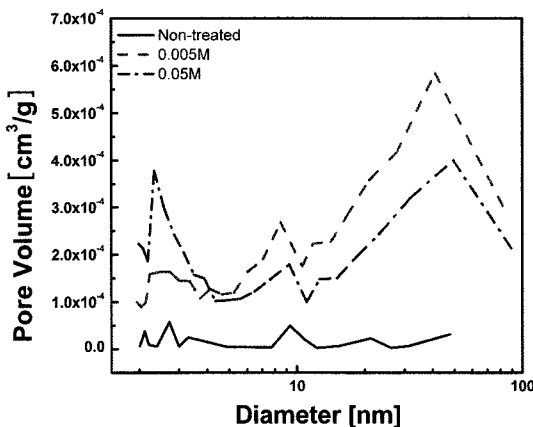


Fig. 5. Changes of the pore size distributions with various alkali surface treatment conditions.

상분석을 실시한 결과 $Al(OH)_3$ 로 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있었다.

3. 마이크로기공층을 형성하기 위한 알칼리 표면개질 공정은 NaOH 수용액의 농도가 높을 경우 빠른 반응속도와 함께 핵생성 속도 또한 크게 촉진시켜 플레이크 상이 치밀하게 뒤덮이는 것으로 판단된다. 이와는 반대로 NaOH 수용액의 농도가 낮으면 반응속도의 저하로 인해 플레이크 상의 형성이 상대적으로 많이 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 따라서, 낮은 농도의 NaOH 수용액에서의 표면개질은 상대적으로 덜 치밀한 형태로 밀집된 플레이크 상을 형성하게 되고 그로 인해 비표면적이 크게 증가하는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 교육과학기술부의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2008-000-11691-0).

참고문헌

- [1] B. Jiang, N. Q. Zhao, C. S. Shi and J. J. Li: Scripta Mater., **53** (2005) 781.
- [2] M. F. Ashby, A. G. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibbson, J. W. Hutchinson and H. N. G. Wadley: Metal Foams: a design guide, Butterworth-Heinemann College (2000).
- [3] K. I. Salas and A. M. Waas: J. Heat Transfer, **129** (2007) 1217.
- [4] J. F. Rakow and A. M. Waas: J. Spacecr. Rockets, **42** (2005) 832.
- [5] J. F. Despois and A. Mortensen: Acta Mater., **53** (2005) 1381.
- [6] R. S. Barhate, C. K. Loong and S. Ramakrishna: J. Mem. Sci., **283** (2006) 209.
- [7] J. L. Lage, A. K. Weinert, D. C. Price and R. M. Weber: Int. J. Heat Mass Transfer, **39** (1996) 3633.
- [9] D. Girlich and U. Franzke: Adv. Eng. Mater. **3** (2001) 351.
- [10] F. Montefusco: Filtr. Sep., **42** (2005) 30.
- [11] Z. Ma, M. Kotaki and S. Ramakrishna: J. Membr. Sci., **272** (2006) 179.
- [12] M. B. Corte and E. van der Lingen: Mater. Forum, **26** (2002) 1.
- [13] M. Haruta: Catal. Today, **36** (1997) 153.
- [14] M. K. Min, J. H. Cho, W. K. Cho and H. Kim: Electrochim. Acta, **45** (2000) 4211.
- [15] J. R. Hayes, G. W. Nyce, J. D. Kuntz, J. H. Satcher and A. V. Hamza: Nanotechnology, **18** (2007) 275602.
- [16] R. Q. Guo, P. K. Rohatgi and D. Nath: J. Mater. Sci., **32** (1997) 3971.
- [17] G. B. Schaffer, T. B. Sercombe and R. N. Lumley: Mater. Chem. Phys., **67** (2001) 85.
- [18] T. B. Sercombe and G. B. Schaffer: Acta Mater., **47** (1999) 689.
- [19] K. H. Min, S. P. Kang, B. H. Lee, J. K. Lee and Y. D. Kim: J. All. Com., **419** (2006) 290.