

흑연표면의 니켈코팅층 특성에 미치는 반응인자의 영향

김동진, 정현생, 정명규*, 윤기병**

한국자원연구소 광물활용부, 대전, 305-350

*삼성항공(주) 지원 IBU, 창원, 641-120

**인천대학교 재료공학과, 인천, 402-749

Effect of reaction factors on the characteristics of Ni-coating layer onto graphite

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

Korea Institute of Geology, Mining and Materials (KIGAM), Taejon 305-350, Korea

**SamSung Aerospace, IBU, Changwon 641-120, Korea*

***Dept. of Materials Science and Engineering, Incheon University, Incheon 402-749, Korea*

요 약 니켈-흑연 복합분말은 수소가스를 사용하여 ammoniacal 황산니켈염 수용액으로부터 니켈이온을 흑연입자표면에 석출시켜 제조하였으며, SEM, 광학현미경, 입도 및 화학분석 등을 이용하여 니켈이온의 환원속도 및 코팅층의 특성에 미치는 여러 반응인자의 영향을 조사하였다. 반응온도 및 교반속도 변화에 따라 수소가스 주입 후 환원반응이 시작되기까지 필요한 잠복기는 20 ~ 110분 정도이었으며 흑연코어 표면의 니켈코팅층은 포도송이모양(botryoidal)인 니켈 nodule로 형성되었다. 또한 반응온도 및 교반속도가 높아짐에 따라 코팅용액중 니켈이온의 환원속도는 증가하였으며 130°C, 600 ~ 800 rpm 조건에서는 4.5 g/ℓ/min를 나타내었다.

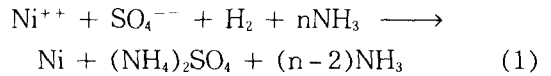
Abstract Ni-graphite composite powders were prepared by reduction of Ni⁺⁺ from ammoniacal nickel sulfate solution on graphite core by hydrogen gas. Effect of reaction factors on the reduction rate and the properties of nickel layer were investigated by SEM, Optical Microscopy, size and chemical analysis. Induction period, a time lag between the injection of hydrogen gas and the start of the reduction, was 20 ~ 110 mins and affected by the reaction temperature and stirring speed. The reduction rate of Ni⁺⁺ was 4.5 g/ℓ/min at optimum condition and increased with increasing reaction temperature and stirring speed.

1. 서 론

코어입자가 다른 금속이나 화합물로 균질하게 코팅된 복합분말(composite powder)은 [1,2] 소재원료 분말로 사용시 혼합분말(mixed powder)에 비하여 뛰어난 금속결합력을 가지며, 산화하기 쉬운 원소들을 보호하기 용이하며, 편석이 없는 균질한 조성을 얻을 수 있고, 용해도 및 젖음성(wettability)이 낮은 세라믹이나 흑연 등 비금속 입자들도 모재에 쉽게 분산시킬 수 있는 장점들이 있기 때문에 자동차, 항공 및 전자산업 소재의 원료분말로[3] 널리 사용되고 있다. 비중이 가볍고 내식성 및 윤활성이 있는 흑연의 특성을 이용한 금속-흑연계 복합분말은[4,5] 흑연입자 표면에 Ni, Co, Cu 등의 금속을 균질하게 코팅한 것으로 무급유 베어링, 피스톤 실린더 소재, Graphitic Al합금소재[6], 열분사 코팅소재, 전자파 차단소재 및 연료전지의 다공성 전극소재 등 다양한 용도로[7] 활용되고 있으며, 특히 니켈-흑연 복합분말은 항공기 터빈엔진용 abradable sealing 소재로 사용할 경우 엔진효율을 높여 연료 소모량을 줄일 수 있기 때문에 항공산업분야[8]에서의 사용량이 급증하고 있다.

금속-흑연계 복합분말제조에는 증착법, 무전해 도금법, 수소환원법, 화학환원법 등 여러가지 기술이[9,10] 응용되고 있으나 본 연구에서는 다양한 종류의 코어입자를 사용할 수 있고 반응속도가 빠르고 경제적인 점 등을 고려하여 황산니켈염 수용액으로부터 수소환원법을 채택하여 니켈-흑연 복합분말을 제조하고자 하였다.

Ammoniacal 황산니켈염 수용액으로부터 수소환원에 의한 니켈석출 반응식은



로 표시되며, 이 반응은 heterogeneous 반응이기 때문에 니켈 seed 대신 금속, 금속합금, 탄화물, 산화물 그리고 흑연 입자들을 코어 물질로 사용할 경우[7] 그 표면에 니켈을 석출 코팅시켜 니켈계 복합분말을 제조할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 니켈-흑연계 복합분말 제조시 반응온도, 교반속도, 수소분압등을 변화시켰을 때 코팅용액중 니켈이온의 환원속도, 복합분말의 입도, 니켈함량, 코팅층의 균질성 및 니켈 nodule의 크기등에 미치는 영향을 조사, 검토하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 인조흑연봉을 분쇄, 입도분리하여 코어입자로 사용하였으며 평균입도는 약 21 μm이었다(Fig. 1).

NiSO₄·6H₂O, (NH₄)₂SO₄ 및 NH₄OH가 용해된 일정농도의 황산니켈염 수용액 600 ml를 2ℓ 용량인 가압침출조에 장입하고 400°C에서 1 시간동안 표면활성화시킨 흑연분말시료 10 g과 0.12 g의 코팅촉매제인 Anthraquinone을 혼합, 첨가한 후 가압침출조를 밀폐시킨다. 질소가스로 1분간 purging한 후 150 rpm으로 교반하면서 가열하였으며, 반응온도에 도달하면 가압침출조의 압력계는 용액의 증기압을 나타내므로 실험에 필요한 수소압이 나타날 때 까지 반응조에 수소가스를 주입하였다. 이때부터 반응시간을 측정하

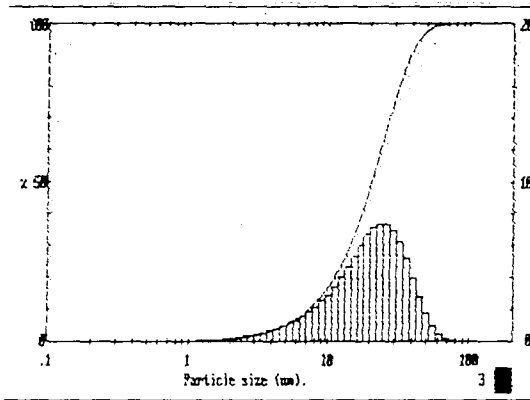


Fig. 1. Particle size distribution of graphite sample.

였으며 일정시간 간격으로 약 10 ml의 반응시료를 취하여 고액분리 후 용액중 잔류니켈이온농도를 화학분석하였다. 고체입자는 증류수로 깨끗이 세척하여 오븐에서 70°C의 온도로 건조시킨 후 화학분석, 입도분석, SEM 및 광학현미경 관찰을 하였다.

한편 황산니켈염 수용액의 조성은 본 연구실에서 수행한 연구결과 및 문헌상의 최적조건을[2] 참고로 하여 결정하였다(Table 1 참고).

Table 1
Standard coating solution

내용	조건
N ⁺⁺ Conc.	40 g/l
NH ₃ /Ni ⁺⁺ mol ratio	2.3/1
(NH ₄) ₂ SO ₄	200 g/l
Anthraquinone	0.2 g/l

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 반응온도의 영향

니켈-흑연 복합분말제조시 반응온도가 니켈이온의 환원속도 및 환원율, 반응산물중 니켈함량 및 니켈의 석출상태, 입도분포 등에 미치는 영향을 조사하기 위하여 120°C부터 160°C까지 변화시켜 실험을 행하였다.

Fig. 2는 반응온도를 변화시키면서 수소환원할 때 용액중 잔류 니켈이온 농도변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 반응온도 120°C에서 60분 반응시 니켈이온의 환원율을 약 8%이며, 130°C 이상의 반응온도에서는 수소가스 주입 후 니켈이온의 환원이 일어나기까지 필요한 시간 즉 잠복기(induction period)가 있는 후 환원반응이 급격히 진행됨을 볼 수 있다. 또한 반응온도 130°C에서는 잠복기가 30분정도 필요하나, 반응온도가 높아짐에 따라 점차 단축되어 160°C에서는 20분의 잠복기가 나타나고 있다. 니켈이나 코발트 수소환원시 주로 나타나는 잠복기는 흑연입자 표면의 catalytically active

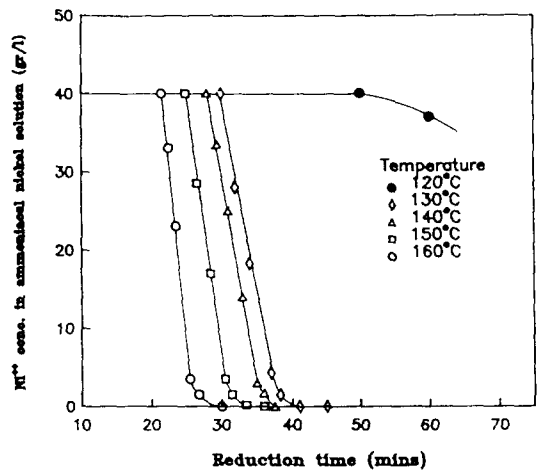


Fig. 2. Variation of Ni⁺⁺ concentration in ammoniacal nickel solution at various reduction temperatures.

site가 매우 천천히 생성되기 때문에 나타나고 반응온도를 높이거나 $\text{NH}_3/\text{Ni}^{++}$ mol 비를 낮추므로써 잠복기를 단축시킬 수 있으며, acid sulfate 용액에서 수소환원반응을 진행하면 self-nucleation 반응이 일어나기 때문에 잠복기가 전혀 나타나지 않는다고 알려져 있다[9].

한편 잠복기가 끝난 후 환원반응이 시작되어 약 90 %의 니켈이온이 환원될 때까지는 용액중 잔류니켈이온과 반응시간사이에 직선적인 관계가 성립되며 이로부터 구한 용액중 니켈이온의 환원속도는 130°C에서는 약 4.5 g/l/min이며 반응온도가 높아짐에 따라 점차 증가하여 160°C에서는 약 9.0 g/l/min를 나타내고 있다.

Fig. 3은 반응온도 변화실험에서 얻어진 니켈-흑연 복합분말중 니켈함량을 화학분석한 결과로 130°C의 반응온도에서는 82.4 wt %, 140°C에서는 82.3 wt%를 나타내고 있다. 이와같은 니켈함량은 코팅용액중 모든 니켈

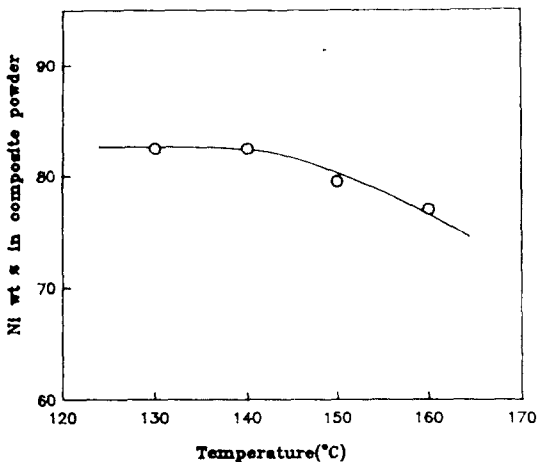


Fig. 3. Effect of reduction temperature on the deposition of Ni metal on graphite particles.

이온이 흑연입자 표면에 환원, 석출되었다는 가정하에 계산한 니켈함량 82.8 wt%와 크게 다르지 않으며 따라서 130°C ~ 140°C의 반응온도에서는 코팅용액중 니켈이온이 대부분 흑연입자 표면에 코팅되었음을 뜻한다. 그러나 150°C 이상의 반응온도에서는 복합분말중 니켈함량이 조금씩 감소하고 있으며 반응산물의 색도 검은회색을 띠고 있음을 볼 수 있었다.

반응온도가 높아지면 흑연입자 표면에서의 핵 생성속도보다 석출된 니켈표면에서 니켈이온이 니켈금속으로 환원석출되어 성장하는 속도가 빨라져 니켈이 불연속적으로 코팅된 반응산물 혹은 니켈이 전혀 코팅되지 않은 흑연입자수가 증가하기 때문으로 사료되며, 이와같은 결과는 광학현미경 사진으로 확인할 수 있었다.

Table 2는 반응온도 변화에 따라 생성된 반응산물을 입도분리한 결과를 나타낸 것이다. 반응온도 130°C에서 +38/-74 μm 반응산물의 양은 약 41%를 나타낸 후 반응온도가 높아짐에 따라 +74 μm 입도의 조대한 반응산물 및 -38 μm 입도의 미세한 반응산물의 양은 증가하고 있으나 비교적 균질한 두께의 니켈코팅층이 형성된 것으로 예상되는 +38/-74 μm 입도인 반응산물의 양은 점차 감소하는 경향을 보이고 있다.

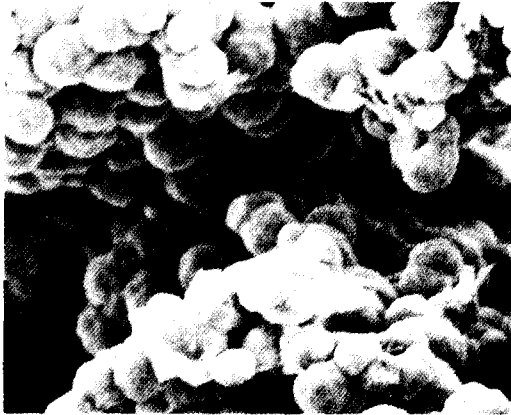
Fig. 4는 각 반응온도에서 60분동안 수소환원한 후 얻어진 니켈-흑연 복합분말 표면에 대한 SEM 사진이다. 사진에서 보는바와 같이 흑연입자 표면의 니켈코팅층은 비교적 균질한 크기의 니켈 nodule으로써 형성된 포도송이(botryoidal) 모양을 나타내며 낮은 반응온도에서 더욱 치밀하게 석출되었음을 알 수 있다. 또한 니켈 nodule의 크기는 130°C에서는 2 ~ 3 μm 이나 반응온도가 높아짐에 따라 증가하여 160°C에서는 8 ~ 11 μm 을

Table 2

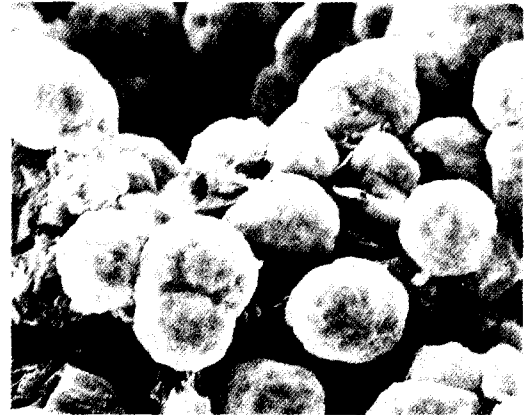
Size distribution of Ni-coated graphite composite powders

(단위:wt%)

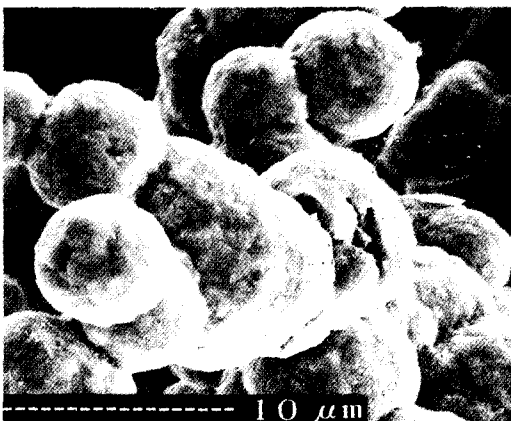
환원온도	130°C	140°C	150°C	160°C
반응산물의 입도				
- 38 μm	1.8	3.3	3.5	3.9
+ 38/- 74 μm	40.9	32.9	29.3	24.5
+ 74 μm	57.3	63.8	67.2	71.6



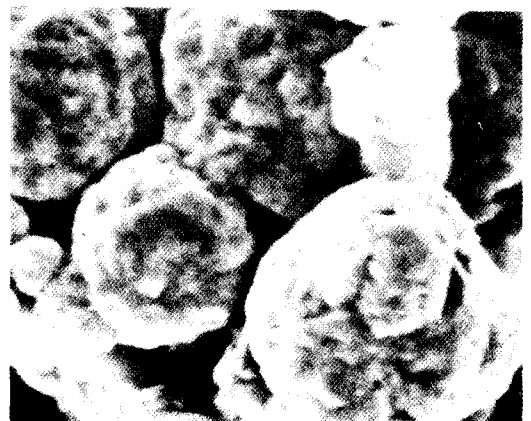
130°C



140°C



150°C



160°C

Fig. 4. Surface of Ni-coated graphite composite powders produced at various reduction temperatures ($\times 3000$).

Table 3
Relation between nickel nodule size and re-
duction temperature
(단위 : μm)

환원온도	Nickel nodule size	
	평균흑연입자 21 μm	평균흑연입자 67 μm
130°C	2 ~ 3	2 ~ 3
140°C	4 ~ 5	-
150°C	5 ~ 6	3 ~ 4
160°C	8 ~ 11	~ 4
175°C	-	~ 5
200°C	-	~ 12
225°C	-	~ 20

나타내고 있다.

Table 3은 평균입도 21 μm 및 67 μm 인 흑연분말을 코어입자로 사용하였을 경우 각 반응온도에서 생성된 니켈 nodule의 크기를 비교한 것이다. 반응온도 130°C에서는 코어 입자 크기에 관계없이 2 ~ 3 μm 크기의 니켈 nodule이 형성되었으며 반응온도가 높아 질수록 흑연입자 표면에 생성된 니켈 nodule의 크기는 증가하고 있으나 코어입자의 입도가 작은 경우 반응온도가 높아질수록 생성되는 니켈 nodule의 크기는 코어입자의 입도가 큰 경우에 비해 급격히 증가하고 있다.

즉, 코어입자 크기가 작은 경우에는 큰 경우에 비해 환원반응 초기에 생성되는 니켈핵 생성수가 감소하며 핵의 성장은 핵 생성수가 많은 경우보다 훨씬 용이하기 때문에 니켈 nodule의 크기가 증가하는 것으로 사료된다.

3.2. 교반속도의 영향

평균입도 67 μm 인 흑연을 코어입자로 사용한 기초실험결과 교반속도는 반응온도에 관계없이 흑연입자 표면에서의 니켈핵 생성수에 큰 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 즉 450 rpm 이하의 교반속도에서는 극히 일부의 흑연입자 표면에서만 니켈핵이 생성되나 500 rpm 이상의 교반속도에서는 대부분의 흑연입자 표면에서 니켈핵 생성수가 급격히 증가하게 되어 반응온도 130°C에서 수소환원시 균질한 니켈코팅층을 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 평균입도 21 μm 인 흑연입자를 코어물질로 사용한 경우 니켈이온의 환원속도, 반응산물중 니켈함량 및 니켈석출상태 등에 미치는 교반속도의 영향을 살펴보기 위하여 400 ~ 1000 rpm까지 변화시켰다.

Fig. 5는 교반속도를 변화시켰을 때 코팅 용액중 잔류니켈이온농도를 나타낸 것이다. 교반속도 400 rpm에서는 약 110분의 잠복기(induction period)가 필요하며 교반속도가 증가함에 따라 점차 단축되어 800 rpm 이상의 교반속도에서는 29분 정도 필요함을 볼

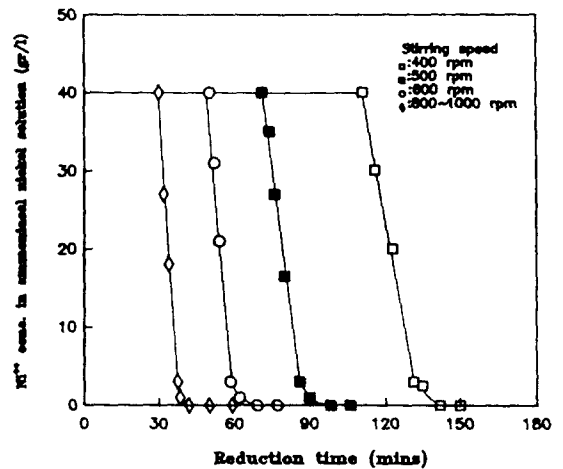
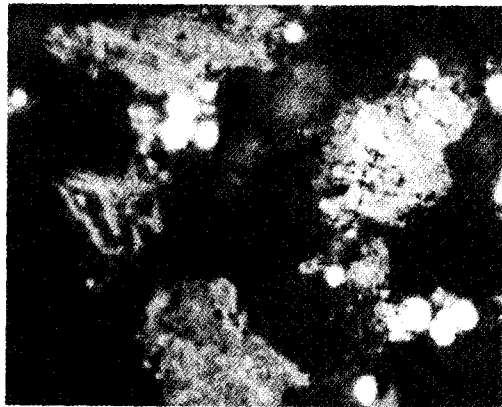
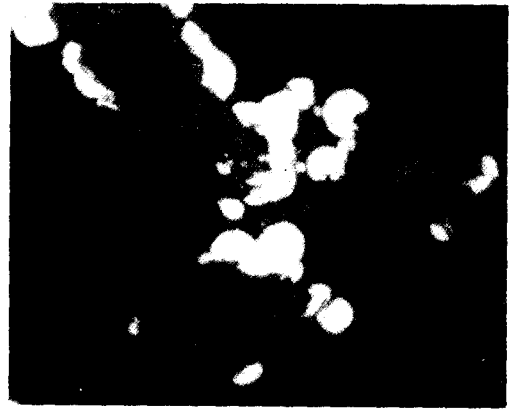


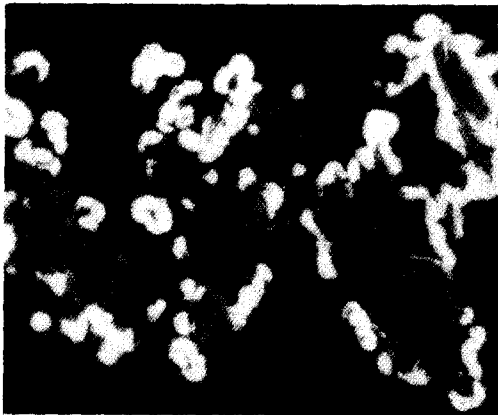
Fig. 5. Variation of Ni^{++} concentration in ammoniacal nickel solution at various stirring speeds.



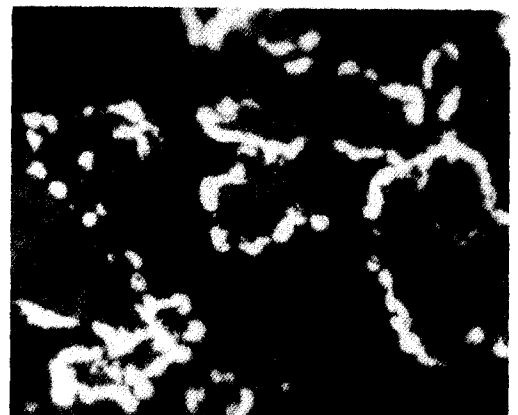
400 rpm



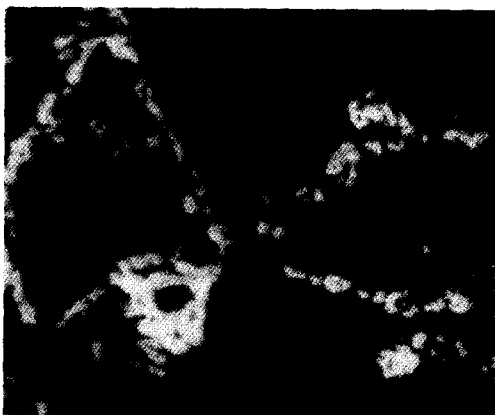
450 rpm



500 rpm



600 rpm



800 rpm



1,000 rpm

Fig. 6. Cross sections of Ni-graphite composite powders produced at various stirring speeds.
($\times 800$)

Table 4
Relation between stirring speed and induction period

교반속도	400 rpm	500 rpm	600 rpm	800 rpm
Induction period (mins)	112	72	48	29
90 % Ni reduction (mins)	131	86	58	37
Reduction rate (g/ℓ/min)	1.9	2.6	3.6	4.5

수 있다. 또한 잠복기가 종료된 후 니켈이온의 환원속도는 교반속도 400 rpm에서는 1.8 g/ℓ/min 정도이며 교반속도가 그 이상 증가함에 따라 흑연입자 표면에서 수소, 니켈이온, 코팅촉매제인 Anthraquinone사이의 접촉횟수 및 면적이 증가하게 되어 800 rpm 이상의 교반속도에서는 4.5 r/ℓ/min의 환원속도를 나타내고 있다. Table 4는 각 교반속도에서 니켈환원이 시작되기까지 요하는 잠복기와 환원반응 개시후 90%의 니켈이온이 환원되기까지 필요한 반응시간 및 환원속도를 나타낸 것으로 교반속도가 높아짐에 따라 니켈이온의 환원속도는 증가하고 잠복기는 단축됨을 알 수 있다.

한편 130°C의 반응온도에서 교반속도를 변화시키면서 수소환원한 후 얻어진 반응산물의 단면을 관찰한 결과(Fig. 6) 450 rpm 이하의 교반속도에서는 일부의 흑연입자 표면에서만 니켈의 핵생성이 일어나고 있으나 500 rpm 이상의 교반속도에서는 흑연입자 표면에 생성된 니켈핵의 수가 급격히 증가하고 있었다. 또한 평균입도 67 μm인 흑연코어의 경우 교반속도 700 rpm 이상이 되면 코어표면에 불균질한 니켈코팅층이 형성되는 것과는 달리 21 μm 코어인 경우 900 rpm 정도까지 비교적 균질한 니켈코팅층을 유지하였으며 1000 rpm 이상의 격렬한 교반속도에서는 니켈코팅층이 불균질해짐을 관찰하였

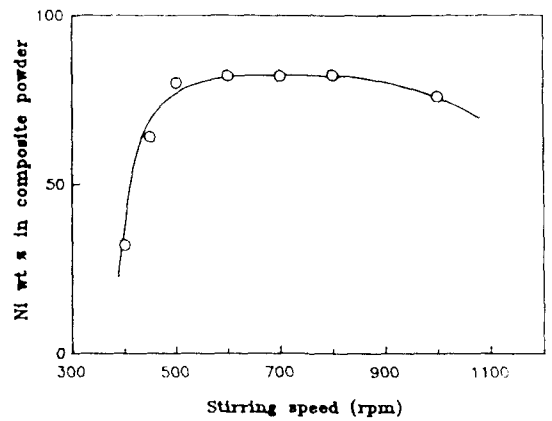


Fig. 7. Ni⁺⁺ concentration in ammoniacal nickel solution at different stirring speeds.

다.

Fig. 7은 교반속도만을 변화시켜 얻어진 반응산물중 니켈함량을 화학분석한 결과이다. 그림에 나타나 있듯이 교반속도 400 rpm에서는 32.2 wt%, 450 rpm에서는 63.9 wt%, 그리고 500 rpm 이상의 교반속도에서는 82 wt% 정도의 니켈이 코팅된 복합분말을 얻을 수 있었다. 1000 rpm으로 교반하였을 때 복합분말 중 니켈함량은 약 76 wt%로 오히려 떨어지는 현상을 나타내고 있는데 이는 격렬한 교반으로 인해 코어표면에 석출 성장된 니켈중 일부가 떨어졌기 때문으로 추측된다.

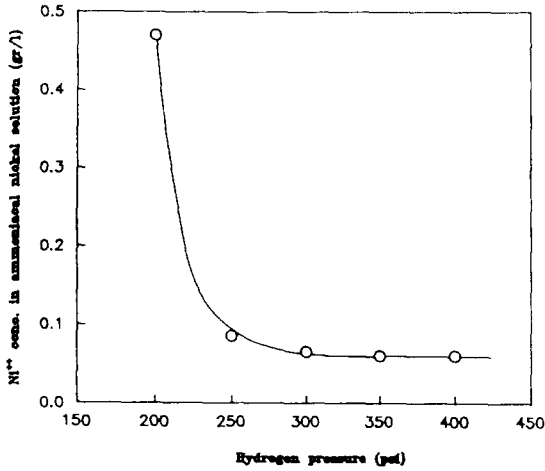


Fig. 8. Ni⁺⁺ concentration in ammoniacal nickel solution after 60 minutes reduction at different hydrogen pressures.

3.3. 수소분압의 영향

니켈이온의 환원속도, 복합분말중 니켈함량 등에 미치는 수소분압의 영향을 살펴보기 위하여 200 psi부터 400 psi까지 수소분압을 50 psi 간격으로 변화시켜 실험을 행하였다.

Fig. 8은 수소분압을 변화시키면서 60분 동안 수소환원한 후 코팅용액중 잔류하고 있는 니켈이온의 농도를 분석한 결과이다. 200 psi에서는 0.47 g/l, 250 psi에서는 0.084 g/l, 그리고 300 psi의 수소분압에서는 0.067 g/l의 니켈이온이 코팅용액에 잔류하고 있고 300 psi 이상의 수소분압에서는 코팅용액중 니켈이온의 농도변화를 볼 수 없으며 이때 니켈이온의 환원율은 99.7%에 이르고 있다.

Fig. 9는 수소분압 변화시 니켈-흑연 복합분말중 니켈함량을 나타낸 결과로 250~350 psi 범위에서는 약 82 wt%를 나타내고 있으나 200 psi 및 400 psi 조건의 반응산물에 코팅된 니켈함량은 감소하고 있음을 알

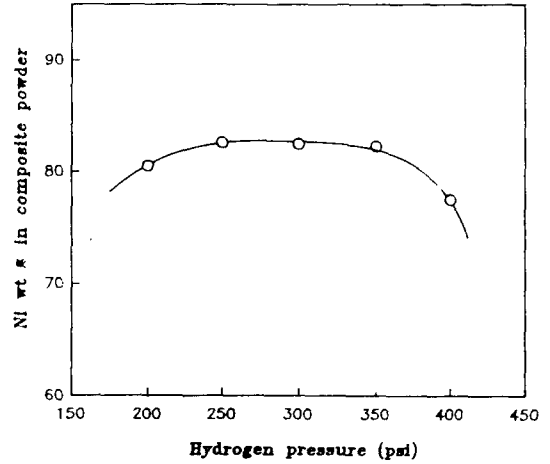


Fig. 9. Effect of hydrogen pressure on the deposition of Ni metal on graphite particles.

수 있다. 또한 현미경사진 관찰결과 400 psi의 높은 수소분압에서는 300 psi 조건보다 불균질한 니켈코팅층이 관찰되고 있는데, 이는 높은 수소분압의 경우 니켈이온의 환원반응속도가 매우 커 흑연입자뿐만 아니라 반응기 벽과 교반기 표면에서도 니켈 핵의 생성 및 석출 현상이 일부 일어나게 되며, 이로 인하여 코팅용액중 니켈농도가 급격히 떨어져 반응초기에 흑연입자 표면에 많은 수의 니켈 핵을 생성시킬 수 없기 때문에 사료된다.

4. 결 론

니켈-흑연 복합분말제조시 코팅용액중 니켈이온의 환원속도, 복합분말의 입도, 니켈함량, 코팅층의 균질성 및 니켈 nodule의 크기 등에 미치는 여러 반응인자의 영향을 조사한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 흑연입자 표면위에 균질하고 연속적인

니켈코팅층을 얻기 위해서는 니켈핵 생성속도를 증가시키고 니켈핵의 성장속도는 감소시키는 환원조건이 필요하다.

2. 황산니켈염 수용액중 수소환원에 의한 니켈핵 생성반응의 잠복기(induction period)는 반응온도 및 교반속도가 높아질수록 단축되었다.

3. 니켈코팅층은 포도송이 형태(botryoidal)의 니켈 nodule로 구성되어 있으며 nodule의 크기는 반응온도가 낮을수록 작아져 130°C의 반응온도에서 2~3 μm 을 나타내었다.

4. 평균입도 21 μm 인 흑연코어표면에 균질한 니켈코팅층이 형성된 복합분말을 제조하기 위하여 필요한 교반속도는 600~800 rpm이었으며 이때 니켈이온이 환원되기까지 필요한 잠복기는 29~48분, 니켈이온의 환원속도는 3.6~4.5 g/l/min이었다.

참 고 문 헌

- [1] J.A. Lund, Powder. Met. 10 (1962) 218.
- [2] B. Medding, Can. Min. Met. Bull. 56 (1963) 525.
- [3] F.N. Long, J. Welding 45 (1966) 65.
- [4] An Tiwari, PMAI Newsletter. 10 (1984) 19.
- [5] F.A. Badia, AFS Trans. 76 (1969) 402.
- [6] P.K. Rohatgi, Int. Met. Rev. 31 (1986) 115.
- [7] W. Kunda, High Temp.-High Press. 3 (1971) 593.
- [8] Sulzer Plasma Technik, Inc., Catalog (1992).
- [9] Jerzy Wodka, Hydrometallurgy 27 (1991) 191.
- [10] B. Medding, New types of Metal Powders, (New York, 1964) 28.