

방전플라즈마 소결공정으로 제조된 단일벽탄소나노튜브 강화 금속기지 복합재료

Single Walled Carbon Nanotubes-Reinforced Metal Matrix Composite Materials Fabricated by Spark Plasma Sintering

권한상*†
Hansang Kwon*†

(Received 08 August 2017, Revision received 10 August 2017, Accepted 11 August 2017)

Abstract: Single walled carbon nanotubes were mixed with various metal powders by mechanical ball milling and sintered by spark plasma sintering processes. Two compositional (0.1 and 1 vol%) of the single walled carbon nanotubes were dispersed onto the pure aluminum, 5052 aluminum alloy, pure titanium, Ti6Al4Vanadium alloy, pure copper, and stainless steel 316L. Each composite powders were spark plasma sintered at 600°C and well synthesized regardless of the matrices. Vickers hardness of the composite materials was measured and they exhibited higher values regardless of the carbon nanotubes composition than those of the pure materials. Moreover, single walled carbon nanotubes reinforced copper matrix composites showed highest enhancement between the other metal matrices system. We believe that low energy mechanical ball milling and spark plasma sintering processes are useful tool for fabricating of the carbon nanotubes-reinforced various metal matrices composite materials. The single walled carbon nanotubes-reinforced various metal matrices composite materials could be used as an engineering parts in many kind of industrial fields such as aviation, transportation and electro technologies etc. However, detail strengthening mechanism should be carefully investigated.

Key Words : Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNT), Metal Matrix Composites (MMCs), Spark Plasma Sintering (SPS), Ball Milling, Vickers Hardness

1. 서 론

최근 4차 산업혁명으로 전화되는 시대적 흐름에 따라 구조재료 역시 단일 특성의 구현을 뛰어넘으면서도 소재 부품산업의 가장 큰 이슈인 초경량 고강도 고기능성을 겸비할 수 있는 하이브리드 복합재료가 많은 주목을 받고 있다. 탄소동

소체의 하나인 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes: CNT)는 1.6~2.00 g/cm³의 낮은 밀도와 높은 비강도, 우수한 기계적, 전기적, 열적 특성으로 인해서 현대 산업에서 요구하는 다양한 복합기능의 구현이 가능한 꿈의 신소재로 알려져 있다.¹⁾ 탄소나노튜브는 그 자체의 물성만으로도 우수한 소재부품으로 사용이 가능하지만, 다양한 기지재료(폴리머,

*† 권한상 : 부경대학교 신소재시스템공학과
E-mail : kwon13@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6383

*† Hansang Kwon : Department of Materials System Engineering, Pukyong National University.
E-mail : kwon13@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6383

세라믹, 금속)에 강화제로 복합화되었을 경우 고성능의 차세대 하이브리드 소재로써 사용이 가능할 것으로 기대를 모으고 있다. 특히 탄소나노튜브를 금속기지에 복합화할 경우 경량 고강도 특성을 구현하면서도 폴리머와 같은 연성을 동시에 지닐 수 있을 것으로 예상되어 고성능 탄소나노튜브 강화 금속기지 복합재료를 제조하기 위해서 많은 연구자들이 합성 연구를 진행하고 있지만 아직까지 구체적인 상용화 사례는 없는 실정이다.²⁻⁵⁾ 그 이유는 첫 번째로 탄소나노튜브는 강한 반데발스응력(Van Der Waals' force)으로 인해 금속기지 내부에서 자연적으로 응집 현상이 일어나 분산이 매우 어렵다. 두 번째로 일반적인 벌크 제조공정으로서 탄소나노튜브에 결합을 생성시키지 않고 우수한 물성 구현이 가능한 금속기지 복합재료를 제조하는 것이 어려운 것으로 지적되고 있다. 마지막으로 탄소나노튜브는 대부분의 금속과 낮은 계면 접착력을 생성하는 것으로 알려져 있으며, 특히 알루미늄과는 특정 온도 영역에서 취성이 강하고 물분해가 일어나는 알루미늄 카바이드가 형성되는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 즉 이러한 이유로 인해서 위에서 언급한 문제점들을 극복하지 않고서는 탄소나노튜브를 응용한 차세대 하이브리드 금속복합재료의 제조는 사실상 어려운 실정이다.

본 연구에서 탄소나노튜브의 분산의 문제점을 해결하고 결합의 생성이 억제되면서도 우수한 계면 결합력이 지닐 수 있는 고밀도의 초경량 고강도 탄소나노튜브강화 금속기지 복합재료를 제조하고자 분말야금 공정을 적용하였다. 특히 여러 종류의 금속기지에 탄소나노튜브를 복합화하고 각각의 복합재료의 기계적 특성을 측정하였다.

2. 실험 방법

원료로는 평균직경 5 nm과 길이 10 um의 단일벽 탄소나노튜브(99.9%, SWCNT, OCSiAl, Russia)⁷⁾와 가스아토마이즈로 제조된 불규칙한 형상의 순수 알루미늄, 알루미늄 합금(Al5052), 순수구리, 스테인레스스틸(SUS316L) 순수티타늄, 티타늄합금

(Ti6Al4V) 분말(99.95%, ECKA Granules, Germany GmbH)을 사용하였다. 방전플라즈마소결에 앞서 탄소나노튜브함량을 0.1과 1 vol%로 첨가한 각각의 혼합분말을 Ø10 mm 스테인레스 볼과 함께 스테인레스 용기에 장입하고 공정제어제(Process Control Agent: PCA)로 헵탄 20 ml을 첨가 후, 200 rpm, 12시간의 조건으로 기계적 불밀링을 통하여 복합분말을 제조하였다. 제조된 각각의 복합분말을 각 조성별로 Ø15 mm 흑연 다이에 장입하고 방전플라즈마소결기(SPS-321LX, Fuji Electronic Industrial Co., Ltd., Japan)를 이용하여 6 Pa의 진공에서 소결 온도 600°C, 가압력 50 MPa, 유지시간 5분, 승온속도 100°C/min의 조건으로 소결하여 복합재료를 제조하였다. Fig. 1은 방전플라즈마 소결장치의 구성장치를 나타내었다. 기본적으로 방전플라즈마소결장치는 진공 챔버 내부에 분말재료가 장입된 카본몰드를 일렉트로드 사이에 장착시킨 후 상하 압력을 가하면서 동시에 DC전압을 발생시켜 소결접합시키는 장치로서, 종래의 상압 또는 진공 소결장치로 10시간 내외의 소결 시간이 필요로 하는 재료의 경우에도 방전플라즈마소결로는 5분 이내의 단시간 소결만으로도 고밀도의 벌크 재료를 얻을 수 있는 특성이 있다.

방전플라즈마 소결된 각각의 복합재료들의 기공도를 알기 위해서 아르키메데스 원리를 이용하여 밀도를 측정하였고 제조된 복합 분말 및 벌크 재료의 미세조직을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Tescan, Vega, Czech)을 이용하여 분석하였다. 복합재료의 경도를 측정하기 위해서 비커스 경도계를 사용하였다.

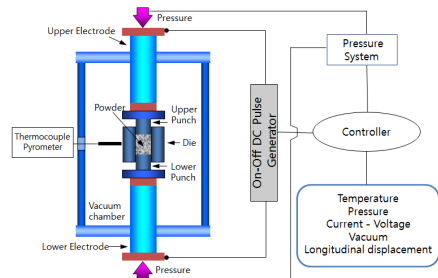


Fig. 1 Schematic diagram of spark plasma sintering system

3. 결과 및 고찰

Fig. 2의 (a)와 (b)는 본 실험에 사용된 단일벽 탄소나노튜브의 TEM사진으로 평균직경이 약 5 nm이며, 높은 장단축비를 지니고 있는 것을 알 수 있었다. TEM 레벨의 관찰 결과로는 단일벽 탄소 나노튜브면에 표면결함이 거의 없다는 것을 확인하였으며, 특히 매우 큰 힘에도 부러지거나 접하지 않은 것을 Fig. 2(b)로부터 알 수 있었는데, 이는 단일벽 탄소나노튜브가 매우 큰 연성을 지니고 있다는 것을 시사한다.

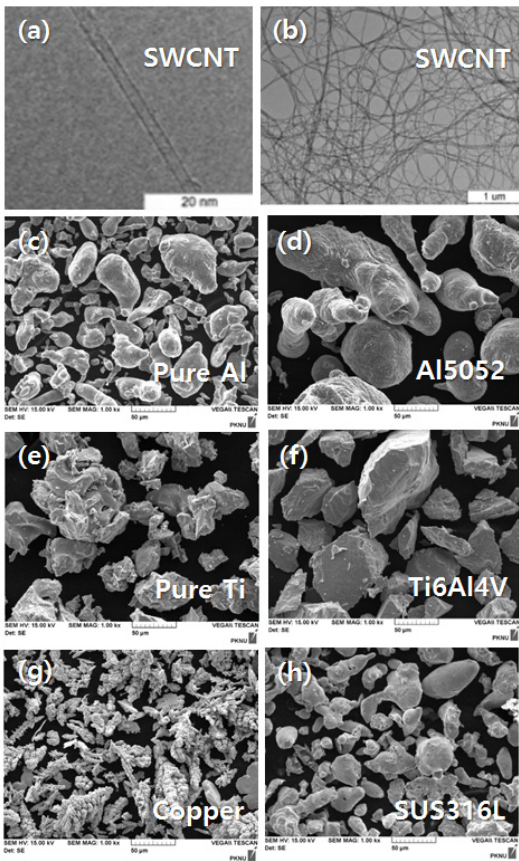


Fig. 2 morphology of the raw powders. (a and b) TEM image of single walled carbon nanotube and (c) SEM image of pure aluminum, (d) aluminum alloy, (e) pure titanium, (f) titanium alloy, (g) copper, and (h) stainless steel

Fig. 2(c)와 (d)는 순수 알루미늄과 알루미늄 합금(Al5052) 분말의 SEM사진으로서 분말의 형상은 구형이 아닌 불규칙한 형상을 띄고 있음을 알 수 있다. Fig. 2(e)와 (f)는 순수 티타늄과 티타늄 합금 분말(Ti6Al4V)로서 역시 알루미늄과 유사하게 불규칙한 형상을 지니고 있었으며, 입자 크기는 순수 티타늄이 티타늄합금에 비해서 다소 미세한 것으로 판단된다.

순수 구리분말의 경우는 수지상정(dendrite)의 형태를 띄고 있었으며, 장단축비가 다른 금속 분말 재료보다 크다는 것을 알 수 있다(Fig. 2(g)). 스테인레스스틸316L(Fig. 2(h)) 분말의 경우에도 불규칙한 형상의 입자상을 나타내고 있는 것을 알 수 있었다. 즉 본 실험에 사용된 금속분말은 종류와 상관없이 전반적으로 구형이 아닌 불규칙한 입자 형상을 지니고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 각종 금속에 단일벽 탄소나노튜브가 혼합된 복합분말의 SEM 사진을 나타내었다. 알루미늄의 경우 원료분말보다 혼합분말이 비교적 편상의 형태를 나타내고 있음을 알 수 있었는데, 이는 불 밀링중 발생하는 기계적 에너지가 효율적으로 분말에 전달되어 입자가 변형된 것으로 생각된다. 또한 기계적 불밀링 공정을 통해서 제조된 탄소나노튜브 혼합 금속복합분말은 그 형태와 입자크기는 다소 차이가 있는 것으로 나타났지만, 전체적으로 볼 때 최초 원료분말의 형상과 매우 유사함을 알 수 있었다. 다시 말해 본 연구의 실험조건에서는 원료 금속분말의 형상이 불규칙하거나 수지상정의 형태를 띄고 있더라도 기계적 불밀링이 가능하다는 것을 의미한다. 일반적으로 기계적 불밀링의 경우 분말의 형상이 혼합분말의 최종 형상과 입자크기에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 즉 입자 형상에 따라 불밀링 공정 조건은 최적화되어야 하며, 만약 공정 조건이 적절하지 못한 경우에는 분말들이 서로 균일하게 혼합되지 못하고 오히려 밀링 공정 중 발생하는 기계적 에너지로 인해서 입자들이 편석되고 응집되어 결과적으로 분산 혼합보다는 편석이 있는 조대한 입자를 생성할 수 있다. 그러나 본 실험 결과에서는 입자들이 조대화되는 경향 등은 관찰

되지 않았으며 오히려 미세화되는 경향을 나타내었는데, 이는 기계적 에너지가 효과적으로 분말에 전달된 결과로 생각된다. 또한 이러한 거동은 단일벽 탄소나노튜브의 함량이 0.1 vol%에서 1 vol%로 10배 이상 증가하여도 동일하게 나타난다는 것을 알 수 있었다. 이는 본 실험에서 적용된 기계적 볼 밀링 조건에서는 단일벽 탄소나노튜브 함량이 0.1~1 vol%의 조성범위일 때 동일한 혼합 거동을 나타낸다는 것을 의미한다.

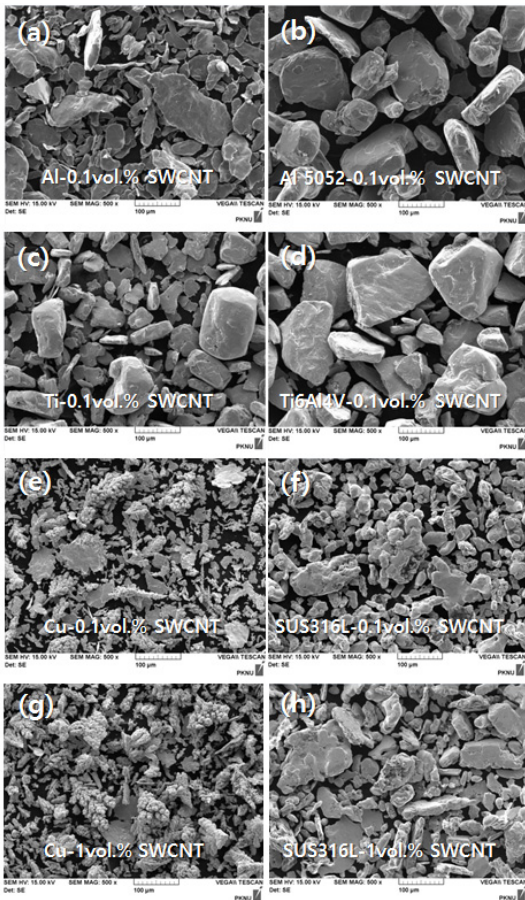


Fig. 3 SEM images of the mechanical ball milled SWCNT-reinforced various metal matrix composite powders. (a) pure Al, (b) Al 5052 alloy, (c) pure Ti, (d) Ti6Al4V alloy, (e) pure Cu, (f) SUS316L-0.1 vol% SWCNT composite powders. (g) pure Cu and (h) SUS316L-1vol% SWCNT composite powders

일반적으로 SEM 레벨의 분석으로는 마이크로 크기의 금속 입자의 형상과 입자크기는 분석이 가능하지만, 5 nm급의 나노크기 입자는 장비 분석능의 한계로 인해서 관찰이 어려운 것으로 알려져 있다. 즉 금속분말 입자 내에서 단일벽 탄소나노튜브의 명확한 분산 및 혼합거동을 분석하기 위해서는 나노크기의 분석이 가능한 다양한 고분해능 장비를 사용하여 볼밀링 이후의 탄소나노튜브의 형상, 크기 및 분산도 등에 대한 측정이 반드시 수반되어야 할 것으로 판단된다. 이상의 결과로부터 알 수 있듯이 기계적 볼 밀링 공정은 탄소나노튜브가 혼합된 금속복합분말을 제조함에 있어 유용한 공정이 될 수 있을 것으로 판단된다.

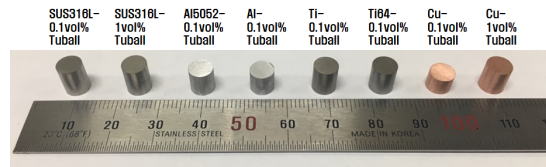


Fig. 4 SWCNT-reinforced various metal matrix composite materials.

Fig. 4는 방전플라즈마소결된 탄소나노튜브강화 금속기지 복합재료의 디지털 사진을 나타내었다. 방전플라즈마 소결된 단일벽 탄소나노튜브강화 순수 알루미늄, 알루미늄 합금(AI5052), 순수구리, 스테인레스 스틸(SUS316L) 순수티타늄, 티타늄합금(Ti6Al4V) 금속기지 복합재료는 탄소나노튜브의 함량과 상관없이 상대적으로 낮은 온도의 소결조건인 600°C와 5 min의 짧은 소결시간에도 불구하고 외형적으로 아무런 결함이 없는 소결체를 얻을 수 있었다. 특히 용접이 서로 상이한 금속과 세라믹 물질은 열팽창계수 역시 상이하어 온도가 변화되는 환경에서는 열팽창계수 차이에 의한 기계적 응력 발생으로 재료에 쉽게 결함이 생성되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에 사용된 다양한 종류의 금속과 탄소나노튜브 역시 각각 다른 고유의 열팽창계수를 지니고 있어 가열과 냉각이 수반되는 소결공정에서 열팽창계수 차이에 의한 응력이 생성될 수 있음을 예측할 수 있다. 그럼에도 불구하고 방전플라즈마 소결된 복합재료는 아

무런 결함이 없었는데, 이는 상대적으로 낮은 소결 온도와 소결시간에 의한 영향으로 판단된다.

다시 말해 방전플라즈마 소결 공정은 탄소나노튜브 금속기지 복합재료의 제조에 매우 유용하게 사용 될 수 있음을 시사한다.

을 나타낸 이유는 본 실험에서 사용한 소결 조건이 철계 합금에는 최적화되지 못한 결과로 판단된다. 왜냐하면 고융점의 티타늄과 티타늄합금은 동일한 소결조건임에도 불구하고 높은 상대밀도를 나타내는 점을 감안해 보면 스테인레스 스틸(SUS316L) 역시 급격한 소결온도 상승 없이도 소결압력과 시간, 분위기, 원료 분말의 입자크기와 형상 등의 공정 변수 체적화로 충분히 고밀도의 복합재료를 제조할 수 있을 것으로 생각된다. 비커스 경도 역시 탄소나노튜브 함량과 무관하게 방전플라즈마 소결된 금속기지 복합재료 모두 순수 금속 및 합금보다 높은 값을 나타냄을 알 수 있다. 특히 탄소나노튜브강화 티타늄 합금(Ti6Al4V) 기지 복합재료는 480 HV의 매우 높은 경도 값을 나타내었다. 다음으로 본 실험 조건에서 제조된 탄소나노튜브강화 금속기지 복합재료와 탄소나노튜브가 첨가되지 않은 단일 순수 금속 및 합금재료의 비커스 경도 값을 비교하여 상대 강화치를 정량적으로 분석하고자 하였다. 그 결과 비커스 경도값의 절대치는 티타늄합금(Ti6Al4V)기지 복합재료가 가장 높은 값을 나타내었지만 상대적으로 구리와 알루미늄이 가장 큰 강화 효과를 얻었던 것으로 나타났다(Table 1).

또한 기지금속의 종류에 따라 탄소나노튜브의 함량이 강화 효과에 영향을 미쳤음을 알 수 있었지만 그 차이는 크지 않았다. 비커스 경도 값의 밀도에 대한 영향을 검토하기 위해서 순수 알루미늄의 밀도 값과 비커스 경도 값의 거동을 비교 분석 하였다. 탄소나노튜브의 함량이 10배 높은 경우의 밀도 값은 99.91%로 탄소나노튜브 함량이 10배 낮은 경우의 99.50%보다 다소 높았지만 비커스 경도 값은 오히려 낮은 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이러한 점을 고려해 본다면 미세한 상대밀도 값은 비커스경도에 크게 영향을 주지 않는 것으로 판단되며, 이러한 거동은 알루미늄 합금과 티타늄 합금에서도 동일하게 나타났다. 탄소나노튜브의 함량에 따른 상대밀도 값의 변화와 비커스 경도와의 상관관계를 명확하게 하는 것은 복합재료의 강화기구 해석에도 유용하게 사용될 수 있는 만큼 더 다양한 금속 기지에 여러

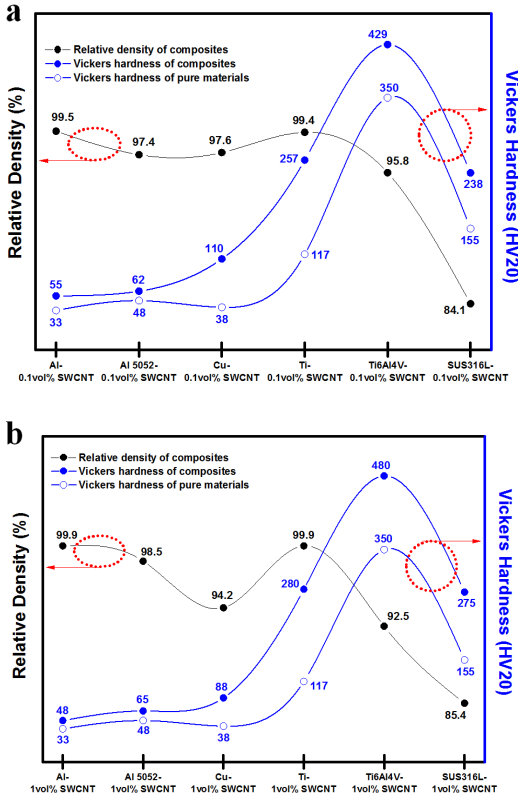


Fig. 5 Relative density and Vickers hardness of the (a) 0.1 vol% and (b) 1 vol% SWCNT-reinforced various metal matrix composite materials

Fig. 5는 방전플라즈마 소결된 탄소나노튜브강화 각종 금속기지 복합재료의 조성별(0.1 vol%, 1 vol%) 상대밀도와 비커스 경도를 나타내었다. 스테인레스 스틸(SUS316L) 복합재료를 제외한 다른 금속기지 복합재료는 탄소나노튜브 함량과 상관 없이 높은 상대 밀도 값을 보였으며, 특히 순수 알루미늄과 순수 티타늄은 완전 치밀화에 가까운 거동을 나타내었다. 특히 다른 금속기지 복합재료보다 스테인레스 스틸(SUS316L)이 낮은 밀도 값

조성의 탄소나노튜브 강화 금속기지 복합재료의 비교 분석이 필요할 것으로 생각된다.

Table 1 Some properties of the composites

Sample	Density (g/cm ³)	Relative Density (%)	Vickers Hardness (HV)	
Al	0.1 vol.% SWCNT	2.686	99.50	54.8 (275%)
	1.0 vol.% SWCNT	2.689	99.91	48.0 (240%)
Al5052	0.1 vol.% SWCNT	2.628	97.35	62.0 (138%)
	1.0 vol.% SWCNT	2.649	98.46	65.0 (145%)
Ti	0.1 vol.% SWCNT	4.475	99.37	256.7 (222%)
	1.0 vol.% SWCNT	4.475	99.90	280.0 (240%)
Ti6Al4V	0.1 vol.% SWCNT	4.314	95.80	428.5 (123%)
	1.0 vol.% SWCNT	4.141	92.46	480.0 (140%)
SUS316L	0.1 vol.% SWCNT	6.707	84.11	238.1 (160%)
	1.0 vol.% SWCNT	6.766	85.44	274.5 (190%)
Cu	0.1 vol.% SWCNT	8.742	97.64	109.7 (290%)
	1.0 vol.% SWCNT	8.370	94.17	88.3 (270%)

5. 결론

초경량 고강도 하이브리드 복합재료를 제조하기 위해서 단일벽 탄소나노튜브를 첨가한 다양한 종류의 금속기지 복합재료를 분말야금 공정을 통하여 제조 하였다. 탄소나노튜브와 순수 알루미늄, 알루미늄 합금(Al5052), 순수구리, 스테인레스 스틸(SUS316L) 순수티타늄, 티타늄합금(Ti6Al4V) 금속 분말들은 기계적 밀링공정을 통해서 혼합될 수 있음을 알 수 있었고, 방전플라즈마소결 공정을 통해서 상대적으로 낮은 소결온도와 소결시간에도 고밀도의 금속기지 복합재료를 제조할 수 있었다.

본 연구의 실험 조건에서 제조된 탄소나노튜브 강화 금속기지 복합재료는 탄소나노튜브가 첨가되지 않은 순수 금속과 합금보다 모든 조건에서 비커스경도가 증가함을 알 수 있었다.

References

1. S. Iijima, 1991 "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature vol. 354, pp. 56-58.
2. H. Kwon and M. Leparoux, 2012 "Hot extruded carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials", Nanotechnology, Vol. 23, No. 415701, pp. 1-10.
3. T. Laha, S. Kuchibhatla, S. Seal, W. Li and A. Agarwal, 2007, "Interfacial phenomena in thermally sprayed multiwalled carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite", Acta Mater Vol. 55, pp. 1059-1060.
4. T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose and K. Ito, 1998 "Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite", J Mater Res Vol. 9, pp. 2445-2449.
5. H. Kwon, M. Estili, K. Takagi, T. Miyazaki and A. Kawasaki, 2009, "Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites", Carbon Vol. 47, pp. 570-577.
6. L. Ci, Z. Ryu, N.Y. Jin-Phillipp and M. Ruhle, 2006, "Investigation of the interfacial reaction between multi-walled carbon nanotubes and aluminum", Acta Mater Vol. 54, pp. 5367-5375.
7. www.ocsial.com.