(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0068817
(43) 공개일자 2014년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/26 (2006.01) *C22C 21/00* (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
(21) 출원번호 10-2014-0044120(분할)
(22) 출원일자 2014년04월14일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2011-0091887
원출원일자 2011년09월09일
심사청구일자 2011년09월09일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교)
(72) 발명자
권한상
부산광역시 남구 유엔로 79 (대연동)
권헌성
서울특별시 중구 동호로20길 45 (장충동1가)
(74) 대리인
특허법인네이트

전체 청구항 수 : 총 4 항

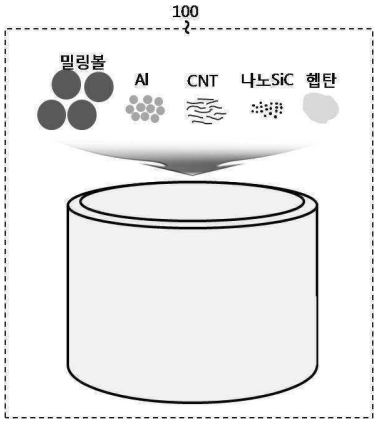
(54) 발명의 명칭 **나노입자를 이용한 균질 분산 카본나노튜브-알루미늄 복합분말의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 환경에 무해하고 대량생산에 적합하면서 일괄공정으로 생산 비용이 저렴하며 이산화탄소 발생량이 낮은 알루미늄 카본나노튜브 복합분말의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 CNT가 알루미늄분말 중에 균일하게 분산 혼합된 복합분말을 단일공정으로 단시간에 대량으로 제조할 수 있다.

본 발명에 의해 제조된 알루미늄-카본나노튜브 복합분말은, 고강도의 고온성질과 화학적 안정성이 우수한 나노SiC 입자를 첨가하고 있어, 이러한 복합분말로 제조되어지는 복합체는 CNT의 강화효과 이외에도 균질 분산된 나노SiC입자 자체에 의한 미세입자강화효과와 분산강화 등의 시너지 효과에 따른 기계적 특성의 향상을 얻을 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

CNT 0.5~30체적%와, 알루미늄 분말 40~99체적% 및 분산유도제 0,5~30체적%를 불활성 분위기의 스테인리스 용기에 넣고 플래너터리 볼밀기로 혼합하여 복합분말을 제조한 것을 특징으로 하는 나노입자를 이용한 균질 분산 카본나노튜브-알루미늄 복합분말의 제조방법.

청구항 2

상기 분산유도제는 나노SiC, 나노SiO2 나노Al2O3, 나노TiO2, 나노Fe3O4, 나노MgO, 나노ZrO2 의 세라믹 군 중에서 어느 하나인 것을 특징으로 하는 알루미늄과 카본나노튜브 복합분말 제조방법.

청구항 3

상기 밀링기는 온도 상온, 360rpm, 볼과 분말의 비율은 10:1, 밀링시 마찰계수를 감소시키기 위해서 공정제어제로 헵탄 20중량부를 30분 이내로 혼합하는 것을 특징으로 하는 알루미늄과 카본나노튜브 복합분말 제조방법.

청구항 4

상기 불활성 분위기는 아르곤가스 혹은 질소가스 혹은 진공조건 중 어느 하나를 선택한 것을 특징으로 하는 알루미늄과 카본나노튜브 복합분말 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노 실리콘 카바이드(SiC)를 이용하여 카본나노튜브를 순수 또는 합금 알루미늄 분말에 균질하게 혼합시키는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 일반적으로 사용되는 기계적 볼밀링보다 카본나노튜브의 응집이 없고 균질하게 분산된 알루미늄 카본나노튜브 혼합 분말 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 카본나노튜브(Carbon Nanotube, 이하, 'CNT'라 함)는 탄소 6개로 이루어진 육각 모양이 서로 연결되어 튜브형상을 이루고 있고, 전기전도도는 CNT의 순도에 따라 다소 차이가 있으나 대체로 구리보다 1000배 높으며, 열전도율은 자연계에서 다이아몬드와 유사하며, 강도는 강철의 100배 정도 뛰어난 특징이 있다.

[0003] 일 예로 탄소섬유는 1%만 변형시켜도 끊어지지만 CNT는 15%를 변형시켜도 견딜 수 있는 인장강도를 지니고 있다.

[0004] 또한 CNT는 기계적, 전기적, 화학적, 열적 특성이 매우 우수한 특성이 있다는 사실이 보고되고 있어 학계나 산업분야에서는 향후 차세대 복합재료 강화재로 크게 주목받고 있는 신물질이라 할 수 있다.

[0005] 이러한 배경으로 CNT를 금속 세라믹 폴리머 등과 복합화하면 자동차, 우주 항공, 항공기 등과 같은 다양한 분야에서 슈퍼신소재로 매우 유용하게 활용될 수 있는 효과가 있다.

[0006] 그러나 CNT는 상호간의 강한 반데발스 힘에 의해서 응집되기 쉬워 특히 CNT를 알루미늄 입자에 균일하게 분산시키고 벌크상태로 제조하기 위해서는 CNT를 효과적으로 균질 분산시키는 공정이 반듯이 수반되어야 한다.

[0007] 일반적으로 CNT를 알루미늄분말 중에 분산시키기 위해서는 대부분 기계적 볼밀링법, 산처리(Acid treatment)에 의한 CNT의 기능화법 또는 천연고무액, 페놀, 폴리머 또는 PP, PE, PVC 등의 플라스틱재로 첨가제를 이용하여

분산시켜 왔다.

[0008] 유기물 첨가제를 이용한 분산법의 경우는 공정이 복잡하고 알루미늄 CNT 유기물 혼합체를 제조 후 첨가제를 제거하기 위한 디바인딩 공정등과 같은 후처리 공정이 필수적이며 비용이 많이 든다. 또한 후처리 공정중 발생되는 가스는 환경에 유해하여 그 취급시 주의를 요한다.

[0009] CNT를 산처리하여 알루미늄 분말과 혼합하는 방법 역시 산처리와 세척 등의 반복적인 공정으로 인해서 복잡하며 비용이 많이 들고, 인체와 환경에 유해한 강한 산을 사용함으로 전문가의 주의 깊은 처리가 필요하다.

[0010] 기계적 볼 밀링법에 의한 카본나노튜브 알루미늄 혼합분말 제조방법은 알루미늄과 카본나노튜브를 동시에 용기에 넣고 혼합하는 방법으로서 단순하고 대량 생산이 가능한 공정이지만 밀링공정 중 카본나노튜브가 파괴되고, 또한 장시간의 밀링공정으로 인해서 알루미늄 분말에 가공경화 현상이 생겨 후 가공이 어려워지는 단점이 있다.

[0011] 이러한 배경으로 인해서 알루미늄 카본나노튜브 벌크제품을 제조하기 위한 원료로 사용되는 카본나노튜브가 균질 분산된 알루미늄 혼합 분말을 제조하는 것이 어려운 실정이다.

[0012] 한편 나노 실리콘카바이드(Silicon carbide, 이하 `SiC`라 함)는 인장강도가 높고 날카로우며 일정한 도전성과 도열성을 갖고 있으며 높은 경도, 고내화성과 열충격에 강화며 고온성질과 화학적 안정성이 우수하여 연마재, 내화재로서 사용되고 있다.

[0013] 전술한 바와 같이 분말야금 공정을 통해서 알루미늄 CNT 복합체를 제조하기 위해서는 원료로 사용되는 CNT-알루미늄 혼합분말의 제조가 필수적이며 CNT는 알루미늄 분말중에 균일하게 분산 혼합되어야 하나, CNT가 지닌 강한 반데발스 응력에 의한 응집성으로 인해 알루미늄분말과의 혼합이 어려우나 화학적으로 안정한 나노SiC 입자를 첨가하여 기계적 물리적으로 혼합하여 CNT가 효과적으로 알루미늄 분말에 균질하게 분산 혼합된 복합분말을 제조할 수 있을 것으로 예측되는 바, 본 발명자에 의한 연구결과가 일정수준에 도달하여 그 결과를 본 명세서를 통해 제안하고자 한다.

[0014] 본 발명에 의해 제조된 미량의 나노SiC 입자를 분산유도제로 첨가한 CNT 알루미늄 혼합 분말은 Al-CNT 나노 복합체 제조시의 원료 분말로 이용될 수 있고, 기존의 기계적 혼합방법의 제반시설을 그대로 사용하는 공법으로써 간단한 공정이면서 대량생산에 적합하며 저가의 신뢰성 높은 혼합분말의 제조가 예측된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 전술한 바와 같이 CNT가 지닌 강한 반데발스 응력에 의한 응집성으로 인해 알루미늄분말과의 균질 분산 혼합이 어려움을 화학적으로 안정한 나노SiC 입자를 첨가하여 기계적 물리적으로 혼합하여 CNT가 효과적으로 알루미늄 분말에 균질하게 분산 혼합된 복합분말을 제조하는 방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 발명에 따른 알루미늄 및 카본나노튜브를 이용한 균질 분산 복합분말 제조방법의 구현수단은;

[0017] CNT를 균일하게 알루미늄입자에 분산시키기 위해 CNT: 0.5~30체적%와, 알루미늄분말: 40~99체적% 및 분산유도제인 나노SiCO: 5~30체적%를 불활성 분위기의 스테인리스 용기에 넣고 플래너터리 볼밀기로 혼합하여 복합분말을 제조하는 공정에 의해 구현할 수 있다.

[0018] 상기한 분산유도제 고상의 나노입자는 CNT가 알루미늄분말의 계면에 균질하게 분산되도록 하기 위한 것으로, 나노SiC, 나노SiO_2 나노Al_2O_3, 나노TiO_2, 나노Fe_3O_4, 나노MgO, 나노ZrO_2의 세라믹 군 중에서 어느 하나를 선택적으로 채택될 수 있다. 본 발명에서는 예시적으로 나노SiC 입자를 채용하였다.

[0019] 또한 상기한 분산유도제인 나노입자의 분산유도 효과를 극대화하기 위해서 공정제어제(Process Control Agent)로써 헵탄(Heptane)을 20중량부를 첨가하는 것이 효과적이다.

[0020] 밀링시 상기한 용기내의 분말을 산화되지 않기 위해서는 불활성분위기의 조성이 필요하며, 아르곤가스나 질소가스 또는 진공분위기 중 어느 하나라도 선택적으로 적용할 수 있다. 본 발명에서는 예시적으로 아르곤 가스를 채

용하였다.

[0021] 상기 플래니터리 볼 밀기의 운전조건은 상온에서 360rpm으로, 30분 이내로 밀링하는 것이 유용하다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 의하면, CNT가 알루미늄분말 중에 균일하게 분산 혼합된 복합분말을 단일공정으로 단시간에 대량으로 제조할 수 있다.

[0023] 따라서, 본 발명에 의해 제조된 알루미늄-카본나노튜브 복합 분말은 알루미늄 및 카본나노튜브 복합체 제조시 유용한 원료로 사용이 가능하며 기존에 사용되고 있는 기계적 밀링 공정을 그대로 사용이 가능하여 시공에 따른 제반비용을 크게 절감할 수 있을 뿐만 아니라 단일공정으로 제조설비가 간소하고 용이하여 탄소배출량이 저감됨으로 환경 친화적인 특징이 있다.

[0024] 또한 본 발명에 의해 제조된 알루미늄-카본나노튜브 복합분말은, 고강도의 고온성질과 화학적 안정성이 우수한 나노SiC 입자를 첨가하고 있어, 이러한 복합분말로 제조되어지는 복합체는 CNT의 강화효과 이외에도 균질 분산된 나노SiC입자 자체에 의한 미세입자강화효과와 분산강화 등의 시너지 효과에 따른 기계적 특성의 향상을 얻을 수 있는 특징이 있다.

[0025] 또한 본 발명에 의해 제조된 알루미늄 카본나노튜브 복합분말은 고강도, 고경도, 고연성, 초경량 특성을 요구하는 자동차, 우주 항공, 항공기 등과 같은 다양한 분야에서 슈퍼 신소재를 제조하는 원료로써 매우 유용하게 활용될 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 나노SiC 입자를 이용하여 혼합된 알루미늄및 카본나노튜브 복합분말의 제조방법을 나타낸 그림이다.

도 2는 밀링 공정중 나노SiC입자가 응집된 CNT와 Al입자 사이로 침투하여 CNT가 균일하게 분산된 복합분말이 제조되는 예시도이다.

도 3은 본 발명에 사용된 원료 알루미늄, CNT 그리고 나노SiC 입자를 FE-SEM으로 촬영한 사진이며, (d), (e), (f)는 고배율 FE-SEM과 TEM으로 촬영한 사진이다.

도 4는 Al-CNT복합분말의 CNT와 분산유도제인 나노SiC의 함량에 따른 복합분말의 FE-SEM으로 촬영한 사진이다.

도 5는 Al-CNT복합분말의 CNT와 분산유도제인 나노SiC의 함량에 따른 복합분말을 TEM으로 촬영한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하에서는 본 발명에 따른 나노 SiC 입자를 이용하여 혼합된 알루미늄 및 카본나노튜브 복합분말의 제조방법에 대하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0028] 본 발명에 사용된 CNT는 화학적기상성장법으로 제조된 순도 95%, 평균 직경과 길이는 각각 80㎚와 20㎛(일본 호도가야 케미컬 제조)이고, 알루미늄분말은 평균 입경 63㎛, 순도 99.5%(일본 ECKA 그래늘 제팬사 제조)이며, 분산유도제로 사용한 나노 SiC 입자는 순도 99.8%, 평균입경 20㎚(스위스 Empa 제조)를 채용하였다. 또한 본 발명에서 사용된 볼밀기는 플래너터리 볼밀기(독일 Retsch사 모델 PM400)를 사용하였다. 분말을 장입하기 위해 사용한 용기는 500ml 용량의 스테인리스 재질이며, 직경 10㎜의 스테인리스 볼을 사용하였다.

[0029] 일반적으로, 마이크로사이즈의 알루미늄입자는 나노사이즈의 CNT와 사이즈차이가 커서 분산이 어렵다. 또한 CNT는 강한 반데발스힘에 의해서 응집되기 쉬워 CNT를 알루미늄 입자에 균일하게 분산시키기 위해서 분산유도제가 요구된다.

[0030] 분산유도제는 나노SiC, 나노SiO_2 나노Al_2O_3,나노TiO_2, 나노Fe_3O_4,나노MgO, 나노ZrO_2 의 세라믹 군 중에서 어느 하나를 선택하여 알루미늄과 카본나노튜브와 함께 혼합하는 것이 바람직하다. 본 발명의 채용예로서는 나노SiC 입자를 분산유도제로 채용하였다.

[0031] 도 1에 예시한 바와 같이 CNT: 0.5~30체적%와, 알루미늄분말: 40~99체적%를 분산유도제인 나노SiC를 0.5~30체적%의 비율로 아르곤 분위기의 용기에 장입한 후 플레너터리 볼밀기를 이용하여 360rpm, 볼과 분말의 비율은 10:1, 밀링시 마찰계수를 감소시키기 위해서 공정제어제로 헵탄(Heptane)을 20중량부를 첨가하고, 30분 이내로 혼합하여 알루미늄 카본나노튜브 복합분말을 제조하는 단계(100)를 수행한다.

[0032] 또한 상기한 분산유도제인 나노입자의 분산유도 효과를 극대화하기 위해서 공정제어제(Process Control Agent)로써 헵탄(Heptane)을 20중량부를 첨가하는 것이 효과적이다.

[0033] CNT는 목적물의 형상에는 영향을 미치지 않으나 CNT함량이 적으면 분산유도제인 나노SiC의 함량을 줄이고, 반대로 CNT를 많이 첨가할수록 효과적인 분산을 위해 나노SiC의 함량을 증가시키는 것이 필요하다.

[0034] 따라서, 본 발명을 응용하여 다양한 조성의 알루미늄 카본나노튜브 복합분말의 제조가 가능하며 CNT함량은 증감될 수 있으나, 본 발명에서 제안하는 CNT의 함량은 본 발명에 의해 제조된 복합분말이 기존의 분산법에 의해 제조된 복합분말보다 가장 좋은 분산도를 나타내는 것을 목표로 연구되었다.

[0035] 도 2의 예시한 바와 같이 상기한 분산유도제인 나노SiC입자는, 일반적으로 기계적 밀링 공정시 발생되는 회전력에 의해 볼이 회전하면서 장입된 분말 내부로 침투하여 분말을 혼합하는 것과 같은 효과처럼 극미세한 나노크기의 SiC입자가 밀링볼과 같은 역할로 CNT 내부로 침투하여 물리적으로 응집된 CNT를 분리하고 유동성을 촉진시켜 알루미늄 표면에 균일하게 분산 혼합된다.

[0036] 도 4의 Al-CNT 복합분말의 CNT와 분산유도제인 나노SiC의 함량에 따른 복합분말의 FE-SEM 사진에서 알 수 있듯이 함유량과 상관없이 CNT와 함께 나노SiC가 균일하게 알루미늄 표면에 분산되었음을 보여준다. 본 발명의 채용예로서는 CNT: 10체적%에 나노SiC: 30체적%와 CNT: 30체적%에 나노SiC: 10체적%를 첨가한 Al복합분말을 제조하였다.

[0037] 알루미늄 입자 역시 밀링공정을 통해서 미세화되지만, CNT: 30체적% 경우는 CNT: 10체적%의 경우보다 입자가 큰 것을 도 4에서 확인되었다. 이는 윤활성이 우수한 CNT가 마찰계수를 감소시켜 밀링볼에 의한 알루미늄 입자의 그라인딩 효율을 떨어뜨린 것에 기인한 것으로 판단된다.

[0038] 또한 알루미늄 표면에 균일 분산되어있는 CNT와 나노SiC입자는 도 4의 TEM 레벨의 사진에서도 알 수 있듯이 높은 분산성을 보여준다. 특히 Al입자 표면에 존재하는 나노SiC입자는 CNT와 Al의 직접적인 접촉을 억제하여 일반적으로 알려져 있는 CNT와 Al의 반응에 의해서 생성될 수 있는 불건전상인 알루미늄카바이드의 생성을 억제하는 역할 역시 수행할 것으로 예측된다.

[0039] 이상에서 설명한 바와 같이 알루미늄분말과 CNT의 효과적인 분산을 위해서 나노SiC입자를 분산유도제로 혼합하여 기계적 볼 밀링공정을 통해서 나노SiC와 CNT가 균일하게 분산된 Al-CNT 복합분말을 제조할 수 있다.

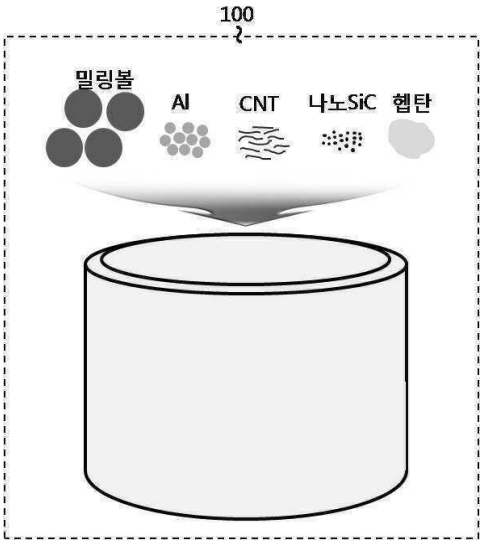
[0040] 또한 본 발명의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 당해 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명을 통해 다양한 변경이나 응용예를 실시할 수 있을 것이나, 이는 본 발명자가 의도하는 진정한 의미의 기술적 사상과 이하에서 정의하는 특허청구범위의 범주에 포함된다는 것을 미리 밝혀주는 바이다.

부호의 설명

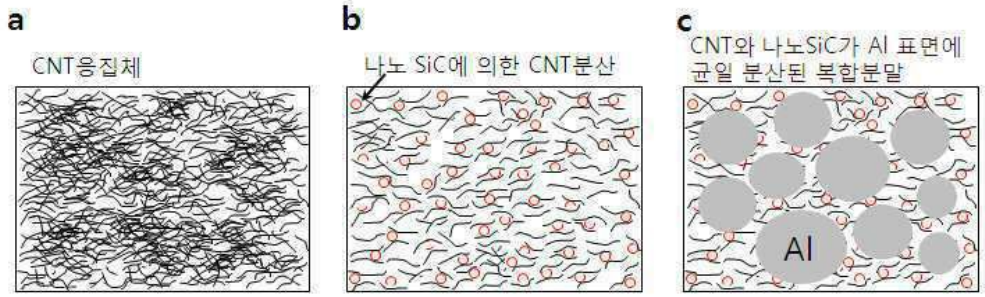
[0041] 100: 복합분말 제조공정

도면

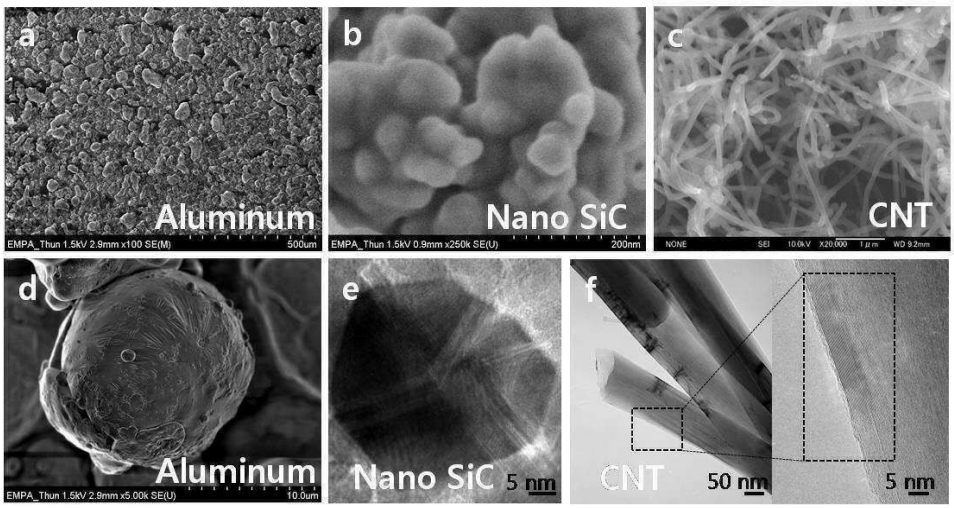
도면1



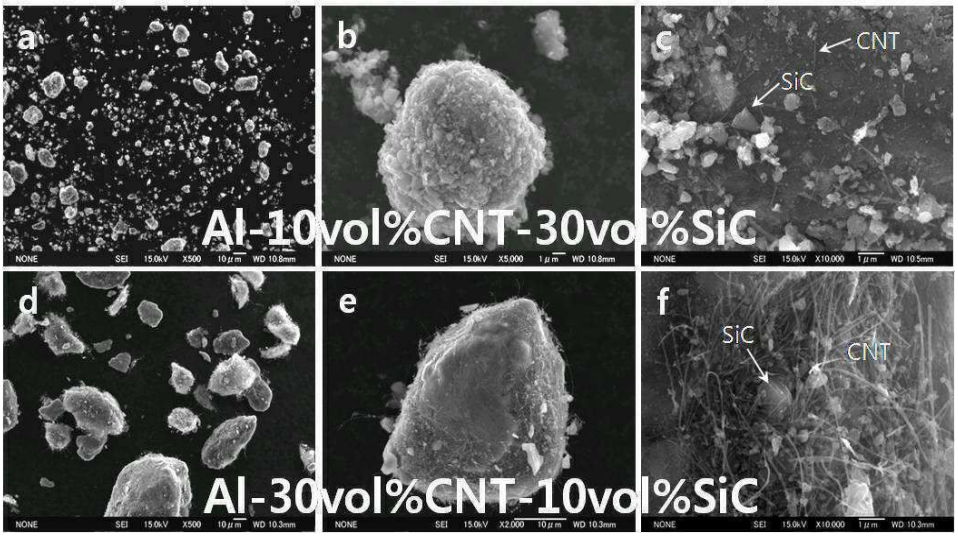
도면2



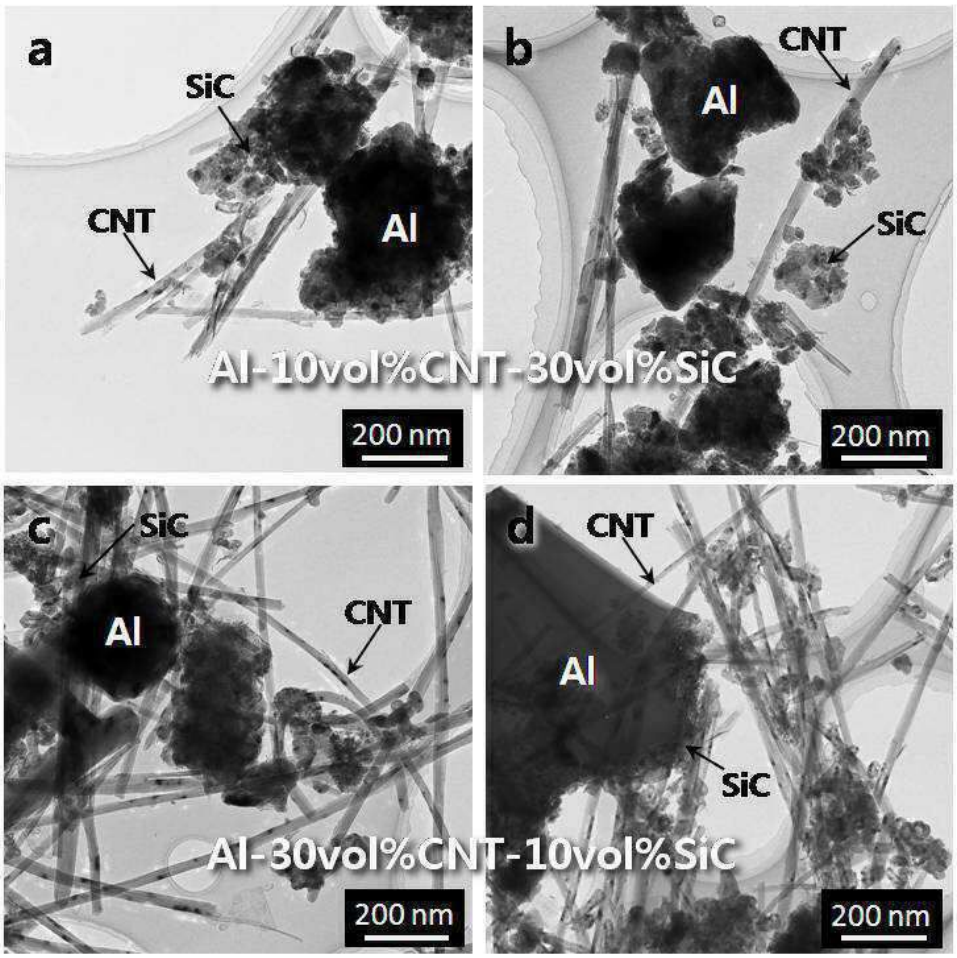
도면3



도면4


a
b
c
CNT
SiC
Al-10vol%CNT-30vol%SiC
d
e
f
SiC
CNT
Al-30vol%CNT-10vol%SiC

도면5


a
SiC
CNT
Al
Al-10vol%CNT-30vol%SiC
200 nm
b
CNT
Al
SiC
200 nm
c
SiC
Al
CNT
Al-30vol%CNT-10vol%SiC
200 nm
d
CNT
Al
SiC
200 nm