



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0128815
 (43) 공개일자 2011년11월30일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C22C 47/14</i> (2006.01) <i>C22C 49/14</i> (2006.01)
 <i>C01B 31/02</i> (2006.01) <i>C22C 49/06</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7018846</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년01월28일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년08월12일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/000521</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/091791
 국제공개일자 2010년08월19일</p> <p>(30) 우선권주장
 102009009110.6 2009년02월16일 독일(DE)
 PCT/EP2009/006737 2009년09월17일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 바이엘 인터네셔널 에스에이
 스위스 프리부르 1701, 루트 데 보몬트 10</p> <p>(72) 발명자
 초츠, 헨닝
 독일 57482 벤덴 말토츠스트라쎄 1 초츠 게엠베하
 내</p> <p>드포락, 미하엘
 스위스 3608 툰 알멘딩거스트라쎄 61베</p> <p>아담스, 호르스트
 스위스 9450 알트스태텐 란스트라쎄 7</p> <p>(74) 대리인
 양영준, 위혜숙</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 51 항

(54) 연결 수단, 이의 제조 방법 및 재료 연결부

(57) 요약

본 발명에는 금속, 특히 Al, Mg, Cu 또는 Ti, 또는 이들 중 1종 이상을 포함하는 합금으로부터 제조된 연결 수단 (58)이 개시되어 있다. 이 연결 수단 (58)은 나노입자, 특히 CNT에 의해 강화된 상기 금속의 컴파운드 물질로부터 제조되고, 여기서 상기 강화된 금속은 상기 나노입자에 의해 적어도 부분적으로 분리된 금속 미세결정을 포함하는 미세구조를 가진다.

특허청구의 범위

청구항 1

연결 수단 (58)이 나노입자, 특히 CNT에 의해 강화된 상기 금속의 컴파운드 물질로부터 제조되고, 여기서 강화된 금속은 적어도 부분적으로 상기 나노입자에 의해 분리되는 금속 미세결정을 포함하는 미세구조를 가지는 것을 특징으로 하는, 금속, 특히 Al, Mg, Cu 또는 Ti, 또는 이들 중 1종 이상을 포함하는 합금으로부터 제조된 연결 수단 (58).

청구항 2

제1항에 있어서, 스크류(screw), 브래킷(bracket), 힌지(hinge) 또는 리베트(rivet) 중 하나인 연결 수단 (58).

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 컴파운드가 1 nm 내지 100 nm, 바람직하게는 10 nm 내지 100 nm의 범위, 또는 100 nm 초과 내지 200 nm 이하의 범위의 크기를 가지는 금속 미세결정을 포함하는 것인 연결 수단 (58).

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 나노입자가 미세결정의 적어도 일부에 함유되는 것인 연결 수단 (58).

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 복합 재료의 CNT 함량이 0.5 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 2.0 내지 9.0 중량%, 가장 바람직하게는 3.0 내지 6.0 중량%의 범위인 연결 수단 (58).

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 나노입자가 CNT에 의해 형성되고, 이의 적어도 일부가 하나 이상의 압연된 흑연층으로 이루어진 스크롤 구조를 가지고, 각 흑연층은 차곡차곡 놓여진 2개 이상의 그래핀(graphene) 층으로 이루어진 것인 연결 수단 (58).

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 나노입자의 적어도 일부가 기능화되는, 특히 나노입자의 외각 표면이 조면화(roughening)되는 것인 연결 수단 (58).

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 컴파운드 물질의 비커스(Vickers) 경도가 원래 금속의 비커스 경도의 40% 이상, 바람직하게는 80% 이상을 초과하는 것인 연결 수단 (58).

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 금속이 Al 합금에 의해 형성되고 컴파운드 물질의 비커스 경도가 250 HV 초과, 바람직하게는 300 HV 초과인 연결 수단 (58).

청구항 10

제1 부품 (54), 제2 부품 (56) 및 이들 제1 부품(54)과 제2 부품 (56)을 연결하는 연결 수단 (58)을 포함하고, 상기 제1 부품 (54) 및 제2 부품 (56) 중 적어도 하나는 금속 또는 금속 합금을 포함하고,

상기 연결 수단 (58)이 나노입자에 의해 강화된 금속의 컴파운드 물질로부터 제조되고,

상기 제1 부품(54) 및 제2 부품 (56) 중 적어도 하나의 금속 또는 금속 합금이 연결 수단 (58)의 금속 성분의 것과 동일하거나 연결 수단 (58)의 금속 성분의 것과의 전기화학적 포텐셜의 차이가 50 mV 미만, 바람직하게는 25 mV 미만인 것인,

재료 연결부 (52).

청구항 11

제10항에 있어서, 연결 수단 (58)이 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따르는 연결 수단 (58)인 재료 연결부 (52).

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 제1 부품 (54), 제2 부품 (56) 및 연결 수단 (58)로 이루어지는 군 중 2개 이상이 나노입자에 의해 강화된 금속 또는 금속 합금의 컴파운드 물질로부터 제조되지만 상이한 나노입자의 농도를 가지는 것인 재료 연결부 (52).

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 2개의 성분의 나노입자의 중량% 수치가 이들 수치 중 더 높은 것의 적어도 10%, 바람직하게는 적어도 20% 만큼 차이가 나는 것인 재료 연결부 (58).

청구항 14

나노입자의 농도가 일체형 부품의 상이한 영역 사이에 차이가 나는, 나노입자에 의해 강화된 금속 또는 금속 합금의 컴파운드 물질로부터 제조된 일체형 부품 (66).

청구항 15

제12항에 있어서, 나노입자 농도가 상기 일체형 부품의 적어도 한 방향을 따라 변하는 것인 일체형 부품 (66).

청구항 16

금속 및 나노입자, 특히 탄소 나노 튜브 (CNT)를 포함하는 복합 파우더 재료를 제조하는 단계, 금속 미세결정을 포함하는 컴파운드 파우더 입자를 서로 적어도 부분적으로 상기 나노입자에 의해 분리하는 단계, 및 복합 파우더를 최종 연결 수단 (58)로 또는 상기 연결 수단 (58)의 블랭크(blank)로 압착시키는 단계를 포함하는, 연결 수단 (58)의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 복합 파우더의 압착 단계가 열간 등압 성형(hot isostatic pressing), 냉간 등압 성형(cold isostatic pressing), 파우더 압출, 파우더 압연 또는 소결을 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 컴파운드 파우더 입자가 1 nm 내지 100 nm, 바람직하게는 10 nm 내지 100 nm의 범위, 또는 100 nm 초과 내지 200 nm 이하의 범위의 크기를 가지는 경금속 미세결정을 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 컴파운드 파우더를 형성하도록 금속 파우더 및 상기 나노입자를 기계적 합금화에 의해 가공처리하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 나노입자가 또한 미세결정의 적어도 일부에 함유되도록 금속 파우더 및 나노입자를 가공처리하는 방법.

청구항 21

제16항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속이 경금속, 특히 Al, Mg, Ti 또는 이들 중 1종 이상을 포함하는 합금, Cu 또는 Cu 합금인 방법.

청구항 22

제16항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노입자가 먼지가루의 낮은 포텐셜 때문에 용이한 취급을 가능하게 하기에 충분히 큰 평균 크기를 갖는 얇힌 CNT 응집물 파우더의 형태로 제공된 탄소 나노 튜브 (CNT)에 의해 형성되는 것인 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, CNT 응집물의 95% 이상이 100 μm 보다 큰 입도를 갖는 것인 방법.

청구항 24

제22항 또는 제23항에 있어서, CNT 응집물의 평균 직경이 0.05 내지 5 μm , 바람직하게는 0.1 내지 2 μm , 가장 바람직하게는 0.2 내지 1 μm 인 방법.

청구항 25

제16항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 나노입자, 특히 CNT의 길이 대 직경 비가 3 초과, 바람직하게는 10 초과, 가장 바람직하게는 30 초과인 방법.

청구항 26

제16항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 복합 재료의 CNT 함량이 0.5 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 2.0 내지 9.0 중량%, 가장 바람직하게는 3.0 내지 6.0 중량% 범위인 방법.

청구항 27

제16항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 나노입자가 CNT에 의해 형성되고, 이의 적어도 일부가 하나 이상의 압연된 흑연층으로 이루어진 스크롤 구조를 가지고, 각 흑연층은 차곡차곡 놓여진 2개 이상의 그래핀 층으로 이루어진 것인 방법.

청구항 28

제16항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 기계적 합금화 이전에 나노입자의 적어도 일부를 기능화하는, 특히 조면화하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 나노입자는 다중-벽 또는 다중-스크롤 CNT에 의해 형성되고, 조면화는 CNT에 고압, 특히 5 MPa 이상, 바람직하게는 7.8 MPa 이상의 압력을 가하여 적어도 CNT 중 적어도 일부의 최외각층이 파쇄되도록 하여 수행하는 것인 방법.

청구항 30

제16항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 가공처리는 원래 금속의 비커스 경도보다 40% 이상, 바람직하게는 80% 이상 초과하도록 압착시켜 형성된 복합 재료 및/또는 연결 수단 (58)의 평균 비커스 경도를 증가시키기에 충분히 나노입자에 의해 미세결정의 전위 밀도를 증가 및 안정화시키도록 수행되는 것인 방법.

청구항 31

제16항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 가공처리는 복합 파우더를 압착시켜 형성된 연결 수단 (58)의 비커스 경도가 원래 금속의 비커스 경도보다 높은, 바람직하게는 복합 파우더의 비커스 경도의 80%보다 높게 되도록 하기에 충분히 전위를 안정화시키고 입자 성장을 억제하도록 수행되는 것인 방법.

청구항 32

제19항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 기계적 합금화가 밀링원으로서 밀링 챔버 (44) 및 볼 (50)을 포함하는 볼 밀 (42)를 사용하여 수행되는 것인 방법.

청구항 33

제32항에 있어서, 볼 (50)이 5 m/s 이상, 바람직하게는 8 m/s 이상, 가장 바람직하게는 11 m/s 이상의 속도로 가속되는 것인 방법.

청구항 34

제32항 또는 제33항에 있어서, 밀링 챔버 (44)는 고정되어 있고(stationary) 볼 (50)은 회전 부재 (46)의 회전 운동에 의해 가속되는 것인 방법.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 회전 부재 (46)의 축은 수평 배향되는 것인 방법.

청구항 36

제32항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 볼 (50)은 3 내지 8 mm, 바람직하게는 3 내지 6 mm의 직경을 가지고/가지거나 강철, ZrO₂ 또는 이트리아 안정화된 ZrO₂로부터 제조된 것인 방법.

청구항 37

제32항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 볼 (50)이 차지하는 부피 V_b 가 $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l \pm 20\%$ (식 중, V_c 는 밀링 챔버 (44)의 부피이고, r_R 은 회전 부재 (46)의 반경이고, l 은 밀링 챔버 (44)의 회전 부재 (46)의 축 방향 길이임)에 상응하는 것인 방법.

청구항 38

제32항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 불활성 기체, 특히 Ar, He 또는 N₂ 또는 진공 환경이 밀링 챔버 (44) 내에 제공되는 것인 방법.

청구항 39

제32항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, (금속 + 나노입자)-대-볼의 중량비가 1:7 내지 1:13인 방법.

청구항 40

제16항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 파우더 및 나노입자의 상기 가공처리가, 제1 가공처리 단계에서, 금속의 대부분 또는 모두가 가공처리되고, 제2 단계에서, 나노입자, 특히 CNT가 첨가되고 금속 및 나노입자가 동시에 가공처리되는 제1 및 제2 가공처리 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 41

제40항에 있어서, 금속의 부착을 방지하기 위해 제1 가공처리 단계에서 나노입자의 일부가 이미 첨가되는 것인 방법.

청구항 42

제40항 또는 제41항에 있어서, 제1 단계가 200 nm 미만, 바람직하게는 100 nm 미만의 평균 크기를 갖는 금속 미세결정을 생성하기에 적합한 시간, 특히 20 내지 60분 동안 수행되는 것인 방법.

청구항 43

제40항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 단계가 나노입자에 의해 미세결정의 마이크로 구조를 안정화 시키기에 충분한 시간, 특히 5 내지 30분 동안 수행되는 것인 방법.

청구항 44

제40항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 단계가 제1 단계보다 짧은 것인 방법.

청구항 45

제34항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서, 가공처리 동안, 회전 부재 (46)의 회전 속도가 주기적으로 증가되고 감소되는 것인 방법.

청구항 46

제16항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노입자가 CNT 파우더의 형태로 제공된 CNT에 의해 형성되고, 탄소 공여체로서 아세틸렌, 메탄, 에탄, 에틸렌, 부탄, 부텐, 부타디엔 및 벤젠으로 이루어진 군 중 1종 이상을 사용하여 촉매적 탄소 증기 증착법에 의해 CNT 파우더를 제조하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 47

제46항에 있어서, 촉매는 Fe, Co, Mn, Mo 및 Ni로 이루어진 군 중 2종 이상의 원소를 포함하는 것인 방법.

청구항 48

제46항 또는 제47항에 있어서, CNT 파우더를 제조하는 상기 단계가 2:3 내지 3:2 범위의 몰 비로 Mn 및 Co를 포함하는 촉매를 사용하는 500℃ 내지 1000℃에서의 C₁-C₃-탄화수소의 촉매적 분해 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 49

제16항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 불활성 분위기 내에서 액체 금속 또는 합금의 분무 원자화에 의해 복합 재료의 금속 구성성분으로서 금속 파우더를 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 50

제16항 내지 제49항 중 어느 한 항에 있어서, 최종 복합 재료의 패시베이팅(passivating) 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 51

제50항에 있어서, 복합 재료를 산화하기 위해 산소를 점차적으로 첨가하면서, 복합 재료를 패시베이션 챔버에 넣고 여기서 교반하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 금속, 특히 경금속, 예컨대 Al, Mg, Cu, Ti, 또는 이들 중 1종 이상을 포함하는 합금으로부터 제조된 연결 수단에 관한 것이다. 본 발명은 또한 그의 제조 방법 및 상기 연결 수단을 사용한 재료 연결부에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 연결 수단, 예컨대 스크류, 볼트, 경첩 또는 리벳(rivet)의 수요는 당업계에서 끊이지 않고 있다. 다수의 용도에서, 이상적인 연결 수단은 적은 중량, 높은 강도, 예컨대 높은 비커스(Vickers) 경도 및 높은 인장 강도, 높은 온도 안정성 및 높은 내부식성을 가질 것이다.

[0003] 불행하게도, 현재는 공지된 연결 수단들 중 어떤 것도 상기 유리한 특성 전부를 제공하지 않으며, 대신 선행 기술의 연결 수단은 이와 관련하여 일종의 절충안을 항상 가질 것이다. 예를 들어, 일부 경우, Al-기재 합금은 그의 경량 덕분에 연결 수단의 제조에 사용된다. 불행하게도, 다수의 고강도 Al-합금은 열등한 내부식성을 가지며, 이들은 종종 양극처리될 수 없다. 또한, 수많은 고강도 알루미늄 합금은 원하는 기계적 특성을 얻기 위해 열처리를 필요로 하며, 이는 종종 단지 비교적 좁은 온도 범위에서만 영구적일 것이다. 이는 특히 중요한데, 보다 높은 온도에서의 사용 후 기계적 특성의 악화가 비-가역적이기 때문이다.

[0004] 이러한 고강도 알루미늄 합금의 온도 안정성의 감소는 이들이 종종 냉각 공정 또는 절삭에 의해서만 가공처리될 수 있음을 또한 의미한다. 불행하게도, 냉각 공정에서, 장력은 금속 매트릭스 내부에서 증가되고, 이는 열처리에 의해 감소되어야 한다. 더욱이, 열처리 과정에서, 고도의 정밀 조각의 치수 균일성은 보장될 수 없다. 반

면, 절삭에 의한 연결 수단 (예컨대, 스크류)의 제조는 매우 비용이 많이 들뿐만 아니라, 종종 전단력과 관련한 강도의 저하를 유발하는 바람직하지 않은 기하학적 장력 분포를 초래한다.

[0005] 따라서, 최고 강도 알루미늄 합금의 대부분은 연결 수단에 적합하지 않고, 제조하는데 비용이 많이 들고, 부식에 대해 여전히 보호되어야 한다.

[0006] 반면, 다수의 내부식성 Al-합금은 공지되어 있으며, 이는 일반적으로 또한 양극처리될 수 있는 고용경화(solid-solution strengthening)를 기재로 하는, 예컨대, 표준 EN 573-3/4에 따른 시리즈 Al1xxx, Al3xxx 및 Al5xxx이다. 그러나, 이들 합금의 기계적 강도는 다소 불량하고, 경화 공정에 의해 단지 좁은 범위로만 증가될 수 있다.

발명의 내용

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 경량이고, 내부식성이고, 높은 기계적 강도, 특히 높은 비커스 경도 및 높은 인장 강도를 갖는 연결 수단을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 목적은 또한 약간 감소된 비용으로 대량 생산에 적합한, 상기 연결 수단의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 요약

[0010] 상기 목적을 충족시키기 위해, 금속, 특히 경금속, 예컨대 Al, Mg, Cu, Ti, 또는 이들 중 1종 이상을 포함하는 합금으로부터 제조되고, 나노입자, 특히 CNT에 의해 강화된 상기 금속 컴파운드 물질로부터 제조된 연결 수단이 제공되며, 여기서, 강화된 금속은 나노입자에 의해 적어도 부분적으로 분리되는 금속 미세결정을 포함하는 미세 구조를 갖는다. 여기서, 컴파운드는 바람직하게는, 1 nm 내지 100 nm, 바람직하게는 10 nm 내지 100 nm 범위, 또는 100 nm 초과 내지 200 nm 이하 범위의 크기를 갖는 금속 미세결정을 포함한다.

[0011] 하기에서, 간단하게 기재하기 위해, 상기 나노입자로서 구체적으로 CNT를 언급할 것이다. 그러나, 중형비가 높은 다른 유형의 나노입자, 특히 무기 나노입자, 예컨대 탄화물, 질화물 및 규화물을 사용하는 경우, 유사한 효과가 또한 달성될 수 있을 것으로 여겨진다. 따라서, 적용가능한 어디서나, CNT에 대해 본원에 기재된 모든 개시내용은 추가 언급 없이도 중형비가 높은 다른 유형의 나노입자에 대해서도 또한 고려된다.

[0012] 연결 수단을 구성하는 물질의 구조는 금속 미세결정의 마이크로 구조가 나노입자 (CNT)에 의해 안정화된다는 점에서 신규한 놀랄만한 효과를 갖는다. 특히, 소규모, 바람직하게는 나노규모의 금속 미세결정의 결정입자 경계에 따라 배치되는 CNT의 위치결정으로 인해, 전위 이동은 억제될 수 있고, 금속의 전위는 CNT에 의해 안정화될 수 있는 것으로 관찰되었다. 이러한 안정화는 나노규모 미세결정의 매우 높은 표면 대 부피 비로 인해 매우 효과적이다. 또한, 고용경화에 의해 강화된 합금이 금속 성분으로서 사용되는 경우, 혼합된 결정 또는 고체 용액 상은 CNT와의 연대(engagement) 또는 연동(interlocking)에 의해 안정화될 수 있다. 따라서, 균일하게 및 바람직하게는 등방성으로 분산되는 CNT와 조합된 작은 금속 미세결정에 대해 발생하는 것으로 관찰된 상기 신규 효과는 본원에서 "나노-안정화" 또는 "나노-고정"이라 지칭된다. 나노-안정화의 추가 측면은 CNT가 금속 미세결정의 입자 성장을 억제한다는 것이다.

[0013] 물론, 나노-안정화는 마이크로크기의 (또는 오히려 나노크기의) 영향이지만, 이는 중간 생성물로서 컴파운드 물질을 제조하고, 이로부터 전혀 없는 거시적 기계적 특성을 갖는 최종 연결 수단을 추가 제조할 수 있게 한다. 결국, 컴파운드 물질은 순수한 금속 성분보다 상당히 높은 기계적 강도를 가질 것이다. 놀랄만한 추가의 기술적 효과는 컴파운드 물질 및 이로부터 제조된 연결 수단의 증가된 고온 안정성이다. 예를 들어, CNT에 의한 나노 미세결정의 나노-안정화로 인해, 전위 밀도 및 이와 연관된 증가된 경도가 일부 금속 상의 용점 근처의 온도에서 보존될 수 있음이 관찰되었다. 이는 컴파운드의 기계적 강도 및 경도를 유지하면서 일부 금속 상의 용점 근처의 온도에서 고온 공정 또는 압출 방법에 의해 연결 수단이 제조될 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 금속이 알루미늄 또는 알루미늄 합금인 경우, 고온 공정은 통상적으로 알루미늄의 기계적 특성을 심하게 손상시킬 것이기 때문에, 당업자는 고온 공정이 이를 가공처리하는 전형적인 방식이 아님을 인지할 것이다. 그러나, 상기 기재된 나노-안정화로 인해, 증가된 영(Young) 모듈러스 및 경도는 고온 공정 하에서도 보존될 것이다. 상기 증거로써, 공급원 물질로서 나노-안정화된 컴파운드로부터 형성된 최종 연결 수단이 고온 적용에 대해, 예컨대 고온 안정성의 결여로 인해 경금속이 전형적으로 사용되지 못하는 엔진 또는 터빈에 대해 사용될 수 있다.

[0014] 본 발명의 일부 실시양태에서, 나노입자는 CNT에 의해 서로 부분적으로 분리될 뿐만 아니라, 일부 CNT는 또한 미세결정 내에 함유되거나 매장된다. 이는 미세결정으로부터 "헤어(hair)"처럼 튀어나온 CNT로서 평가될 수 있

다. 이들 매장된 CNT는 에너지가 컴파운드 물질의 압착시 압력 및/또는 열의 형태로 공급되는 경우 입자 성장 및 내부 이완을 방지, 즉, 전위 밀도의 감소를 방지하는 데 있어 중요한 역할을 하는 것으로 여겨진다. 하기 기재된 바와 같은 유형의 기계적 합금화 기술을 사용하여, 매장된 CNT로 크기가 100 nm 미만의 미세결정을 제조하는 것이 가능하다. 일부 경우, CNT의 직경에 따라, 100 nm 내지 200 nm 크기의 미세결정에 CNT를 매장시키는 것이 더 쉬울 수 있다. 특히, 매장된 CNT에 대해 추가적인 안정화 효과로, 나노-안정화가 100 nm 내지 200 nm 크기의 미세결정에 대해서도 매우 효과적인 것으로 발견되었다.

[0015] 연결 수단의 금속 성분으로서의 알루미늄과 관련하여, 본 발명은 Al 합금에 직면한 현재의 많은 문제점들을 피할 수 있다. 표준 EN 573-3/4에 따른 고강도 Al 합금, 예컨대 아연이 혼입된 Al7xxx 또는 Li이 혼입된 Al8xxx가 공지되어 있지만, 불행하게도, 이들 합금을 양극 산화법에 의해 코팅하는 것은 어려운 것으로 입증되었다. 또한, 상이한 Al 합금이 조합되는 경우, 관련된 합금의 상이한 전기화학적 포텐셜로 인해 접촉 영역에서 부식이 일어날 수 있다. 반면, 고용경화를 기재로 하는 시리즈 1xxx, 3xxx 및 5xxx의 Al 합금은 양극 산화법에 의해 코팅될 수 있지만, 이들은 비교적 불량한 기계적 특성, 낮은 온도 안정성을 갖고, 경화 공정에 의해 매우 좁은 정도로만 경화될 수 있다.

[0016] 이와 반대로, 순수 알루미늄 또는 알루미늄 합금이 연결 수단의 복합 재료의 금속 성분으로 사용되는 경우, 나노-안정화 효과로 인해 현재 이용가능한 최고 강도의 알루미늄 합금과 필적할 만하거나 또는 심지어 이를 넘어서는 강도 및 경도를 가지고, 나노-안정화로 인해 증가된 고온 강도 또한 가지며, 양극 산화에 대해 제한이 없는 알루미늄 기재 복합 재료가 제공될 수 있다. 고강도 알루미늄 합금이 본 발명의 복합재의 금속으로서 사용되는 경우, 컴파운드의 강도는 심지어 더 상승될 수 있다. 또한, 복합재 중 CNT의 비율을 적절하게 조절함으로써, 기계적 특성을 목적하는 값으로 조절할 수 있다. 따라서, 금속 성분은 동일하나 상이한 농도의 CNT를 가져 상이한 기계적 특성을 갖는 물질을 제조할 수 있으며, 이는 동일한 전기화학적 포텐셜을 가질 것이므로, 서로 연결되는 경우 쉽게 부식되지 않을 것이다. 이는 상이한 기계적 특성이 요구되는 경우 상이한 합금이 사용되어야 하고, 그에 따라 상이한 합금이 접촉되는 경우 부식이 항상 문제가 되는 선행 기술과는 다르다.

[0017] 본 발명은 또한 제1 부품, 제2 부품, 및 이들 제1 부품과 제2 부품을 연결하는 연결 수단을 포함하며, 상기 제1 부품 및 제2 부품 중 적어도 하나는 금속 또는 금속 합금을 포함하는 재료 연결부를 제공한다. 다수의 경우, 상기 연결 수단은 상이한, 특히 연결 수단에 의해 연결될 제1 및 제2 부품과 비교하여 탁월한 기계적 특성을 가질 필요가 있을 것이다. 통상적으로, 이는 연결 수단이, 예를 들어 연결될 2개의 부품에 대한 상이한 열 팽창 계수를 보상하기 위한 바람직한 기계적 특성을 갖는, 제1 및/또는 제2 부품의 금속 또는 금속 합금과 상이한 금속 또는 금속 합금임을 의미할 것이다. 그러나, 제1 및 제2 부품 사이의 화학적 포텐셜과 연결 수단의 화학적 포텐셜은 일반적으로 상이하기 때문에, 연결 수단은 부품들에 대해 갈바니(galvanic) 부재로서 작용하여 전해질의 존재하에 접촉 부식을 일으킬 것이다.

[0018] 반대로, 본 발명의 연결 수단의 기계적 특성은 나노입자의 함량에 의해 조절될 수 있기 때문에, 다수 경우에서, 연결 수단에 의해 연결될 부품에서와 같은 금속 성분을 연결 수단에 사용하는 것이 가능하며, 여전히 적합한 상이한 기계적 특성을 획득할 수 있다. 이러한 방식으로, 한편으로는 제1 부품과 제2 부품 사이 및 다른 한편으로는 연결 수단 사이의 접촉 부식을 확실하게 피할 수 있다.

[0019] 사실상, 제1 및/또는 제2 부품 및 연결 수단의 금속 성분들은 반드시 동일할 필요는 없지만, 실제로, 각각의 화학적 포텐셜이 서로 50 mV 미만, 바람직하게는 25 mV 미만 차이가 나는 것이면 충분할 것이다.

[0020] 요약하면, 본 발명의 연결 수단에서, 사용되는 금속 함량보다 오히려 나노입자의 함량을 제어하여 원하는 기계적 특성을 조절할 수 있기 때문에, 이러한 추가의 자유도(degree of freedom)는 전기화학적 관점으로부터 연결될 부품들과 모두 상용적이고, 나노입자 함량으로 인해 연결될 부품들과 매우 상이할 수 있는 바람직한 기계적 특성을 여전히 제공하는 연결 수단을 사용한 재료 연결부를 제공하는데 유리하게 사용될 수 있다.

[0021] 실제로, 인장 강도 및 경도는 복합 재료 내 CNT 함량에 따라 폭넓은 범위로 대략 비례적으로 달라질 수 있는 것으로 밝혀졌다. 알루미늄과 같은 경금속에 대해, 비커스 경도는 CNT 함량에 따라 거의 선형으로 증가하는 것을 발견하였다. 약 10.0 중량% 초과 CNT 함량에서, 복합 재료는 극도로 경화되고 취약해진다. 따라서, 원하는 기계적 특성에 따라, 0.5 내지 10.0 중량%의 CNT 함량이 바람직할 것이다. 특히, 2.0 내지 9.0% 범위의 CNT 함량이 상기 언급된 나노-안정화의 이점, 특히 고온 안정성과 함께 현저한 강도의 복합 재료를 제조할 수 있음에 따라 매우 유용하다.

[0022] 상기 설명한 바와 같이, 본 발명의 한 측면에 따라, 제1 부품과 제2 부품을 연결하는 연결 수단의 기계적 특성

은 상이한 금속 성분을 사용하지 않고 대신 나노입자 함량을 변경시켜 특정하게 맞출 수 있다. 물론, 상기 원리는 금속 또는 금속 합금 및 나노입자를 포함하는 컴파운드 물질로 제조될 수 있는 제1 부품 및 제2 부품 자체에 대해서도 적용가능하며, 여기서, 상기 2개 부품의 기계적 특성은 나노입자의 상이한 함량으로 인해 다를 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 제1 및 제2 부품의 중량을 기준으로 한 나노입자의 수치는 상기 수치 중 더 높은 것의 적어도 10%, 바람직하게는 적어도 20%만큼 차이가 난다. 따라서, 나노입자의 중량%가 제1 부품에 대해 5%이고, 제2 부품에 대해 4%인 경우, 수치 %는 상기 수치 중 더 높은 것의 20%만큼 차이가 난다.

[0023] 이러한 개념은 나노입자에 의해 강화된 금속 또는 금속 합금의 컴파운드 물질로부터 제조된, 나노입자의 농도가 일체형 부품의 상이한 영역에서 다양한 일체형 부품의 제공에 의해 한 단계 더 진척될 수 있다. 예를 들어, 부품이 플레이트인 경우, 나노입자 함량은 플레이트의 제1 및 제2 선단 사이에서 종방향 또는 횡방향에 따라 일관적으로 증가할 수 있으며, 이는 플레이트가 그의 제1 선단에 가까운 영역과 비교하여 제2 선단에 가까운 영역에서 증가된 인장 강도 또는 비커스 경도를 갖는다는 것을 의미한다.

[0024] 연결 수단과 관련하여 본원에 기재된 상기 물질, 상기 기계적 특성 및 상기 제조 방법이 추가 언급 없이도 일체형 부품에 대해 동등하게 적용된다는 것을 주목한다. 특히, 하기 기재된 상기 유형의 복합 파우더 재료 및 상기 유형의 압착 방법이 일체형 부품에 대해 동등하게 적용될 수 있으며, 이의 명확한 기재는 간결하게 하기 위해 생략된다.

[0025] 컴파운드 금속/CNT 물질은 그 자체로 예를 들어 US 2007/0134496 A1, JP 2007/154 246 A, WO 2006/123 859 A1, WO 2008/052 642, WO 2009/010 297 및 JP 2009/030 090에 언급되어 있다. 이의 상세사항은 본원에 참고로 포함된 우선권 출원 PCT/EP2009/006737에서 논의된다.

[0026] 또한, 우선권 출원 PCT/EP2009/006737에는 CNT의 제조에 대해 선행 기술을 능가하는 개관이 제시되어 있으며, 이는 역시 본원에 참고로 포함된다.

[0027] CNT 강화된 금속을 기재로 하는 연결 수단이 제조되는 경우, 선행 기술에서는, CNT의 취급시 일어날 수 있는 노출과 관련한 문제가 발생한다 (예를 들어, 문헌 [Baron P. A. (2003) "Evaluation of Aerosol Release During the Handling of Unrefined Single Walled Carbon Nanotube Material", NIOSH DART-02-191 Rev. 1.1 April 2003]; [Maynard A. D. et al. (2004) "Exposure To Carbon Nanotube Material: Aerosol Release During The Handling Of Unrefined Singlewalled Carbon Nanotube Material", Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 67:87-107]; [Han, J. H. et al. (2008) 'Monitoring Multiwalled Carbon Nanotube Exposure in Carbon Nanotube Research Facility', Inhalation Toxicology, 20:8, 741-749] 참조).

[0028] 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 문제는 CNT를, 먼지가루의 낮은 가능성 때문에 용이한 취급을 보장하기에 충분히 큰 평균 크기를 갖는 얇은 CNT-응집물 파우더의 형태로 제공함으로써 최소화될 수 있다. 여기서, 바람직하게는, CNT-응집물의 95% 이상은 100 μm 보다 큰 입도를 갖는다. 바람직하게는, CNT-응집물의 평균 직경은 0.05 내지 5 mm, 바람직하게는 0.1 내지 2 mm, 가장 바람직하게는 0.2 내지 1 mm이다.

[0029] 따라서, 금속 파우더로 가공처리되는 나노입자는 노출 가능성이 최소화됨에 따라 용이하게 취급될 수 있다. 응집물이 100 μm 보다 큰 경우, 이들은 표준 필터에 의해 쉽게 여과될 수 있고, EN 15051-B의 의미에서 적은 흡입 가능한 먼지가루가 예측될 수 있다. 추가로, 상기 거대한 크기의 응집물로 이루어진 파우더는 유출성 (pourability) 및 유동성을 가지며, 이로 인해 CNT 공급원 물질의 취급이 용이해진다.

[0030] 언뜻 보기에는 나노규모의 CNT를 균일하게 분산시키는 것이 어려울 수 있을 것이라 예상되지만, 이들을 밀리미터 규모의 고도로 얇은 응집물의 형태로 제공함으로써, 컴파운드를 통한 등방성의 균일한 분산이 실제로 금속 및 CNT 입자의 반복된 변형, 파쇄 및 용접 공정인 기계적 합금화를 사용할 때 가능하다는 것이 본 발명자들에 의해 확인되었다. 사실상, 바람직한 실시양태를 참고로 하여 하기에 설명되는 바와 같이, 거대한 CNT-응집물의 얇은 구조 및 이의 사용은 심지어 높은 운동 에너지에서 기계적 합금화를 수행하는 경우에도 CNT를 완전한 상태로 유지하는 것을 돕는다.

[0031] 추가로, 종횡비라고도 일컬어지는 CNT의 길이-대-직경 비는 바람직하게는 3 초과, 더욱 바람직하게는 10 초과, 가장 바람직하게는 30 초과이다. CNT의 높은 종횡비는 또한 금속 미세결정의 나노-안정화를 돕는다.

[0032] 본 발명의 유리한 실시양태에서, CNT의 적어도 일부는 하나 이상의 압연된 흑연층으로 이루어지고, 각 흑연층은 차곡차곡 놓여진 2개 이상의 그래핀(graphene) 층으로 이루어진 스크롤 구조를 갖는다. 이러한 유형의 나노 튜브는 본원의 우선일 이후에 공개된 DE 10 2007 044 031 A1에 최초로 기재되었다. 상기 신규 유형의 CNT 구조는, 하나의 압연 그래핀 층으로 이루어진 "단일-스크롤" 구조와 구별하기 위해 "다중-스크롤" 구조로 지칭

된다. 따라서, 다중-스크롤 CNT와 단일-스크롤 CNT 사이의 상관관계는 단일벽 원통형 CNT와 다중벽 원통형 CNT 사이의 상관관계와 유사하다. 다중-스크롤 CNT는 나선형 횡단면을 가지고, 통상적으로 각각 그래핀 층이 6 내지 12개인 2 또는 3개의 흑연층을 포함한다.

- [0033] 다중-스크롤 유형의 CNT는 상기 언급된 나노-안정화에 특별히 적합한 것으로 밝혀졌다. 근거들 중 하나는 다중-스크롤 CNT가 직선을 따라 신장되지 않고 휘어지거나 꼬인 복합적으로 뒤틀린 형상을 갖는 경향을 나타낸다는 것이고, 이는 또한 이들이 고도로 얽힌 CNT의 거대한 응집물을 형성하기 쉬운 이유이다. 휘어지고 뒤틀리고 얽힌 구조를 형성하는 이러한 경향은 미세결정과의 3차원 네트워크 연동의 형성 및 이들의 안정화를 촉진시킨다.
- [0034] 다중-스크롤 구조가 나노-안정화에 매우 충분히 적합하다는 추가 근거로서, 튜브가 펼친 책장과 같이 구부러지는 경우 각각의 층은 부채형으로 펼쳐져 미세결정과의 연동을 위해 울퉁불퉁한 구조를 형성하기 쉬운 것으로 여겨지고, 이는 또한 결합의 안정화를 위한 메카니즘들 중 하나인 것으로 여겨진다.
- [0035] 추가로, 다중-스크롤 CNT의 각각의 그래핀 및 흑연층은 명백하게 CNT의 중심에서부터 원주 방향으로 어떠한 틈도 없는 연속적 위상이므로, 이는 문헌 [Carbon 34, 1996, 1301-03]에 기재된 바와 같은 단일-스크롤 CNT 또는 문헌 [Science 263, 1994, 1744-47]에 기재된 바와 같은 어니언(onion) 유형 구조를 갖는 CNT와 비교하여 더 많은 개구 연부가 삽입물에 대한 입구의 형성에 이용가능하기 때문에, 튜브 구조에서 추가 물질의 보다 많고 보다 빠른 삽입을 가능케 한다.
- [0036] 바람직한 실시양태에서, 나노입자의 적어도 일부는 기능화, 특히 기계적 합금화 전에 조면화(roughening)된다. 나노입자가 다중벽 또는 다중-스크롤 CNT에 의해 형성되는 경우, 조면화는 특정 실시양태를 참고로 하여 하기에 설명되는 바와 같이, CNT에 고압, 예컨대 5.0 MPa 이상, 바람직하게는 7.8 MPa 이상의 압력을 가하여 적어도 CNT 중 적어도 일부의 최외각층이 파쇄되도록 하여 수행할 수 있다. 나노입자의 조면화로 인해, 금속 미세결정과의 연동 효과 및 이에 따른 나노-안정화가 더욱 증가된다.
- [0037] 바람직한 실시양태에서, 금속 입자 및 나노입자의 가공처리는, 원래 금속의 비커스 경도보다 40% 이상, 바람직하게는 80% 이상 초과하도록 복합 재료의 평균 비커스 경도를 증가시키기에 충분하게 나노입자에 의해 미세결정의 전위 밀도를 증가 및 안정화시키도록 수행된다.
- [0038] 또한, 가공처리는 복합 파우더를 압착시켜 형성된 연결 수단의 비커스 경도가 원래 금속의 비커스 경도보다 높은, 바람직하게는 복합 파우더의 비커스 경도의 80%보다 높게 되도록 하기에 충분하게 전위를 안정화시키도록, 즉, 전위 이동을 억제하고, 입자 성장을 억제하도록 수행된다.
- [0039] 높은 전위 밀도는 바람직하게는, 볼 밀(ball mill)의 볼의 상당히 높은 운동 에너지 충격량의 유발에 의해 생성된다. 바람직하게는, 볼 밀에서, 볼은 8.0 m/s 이상, 바람직하게는 11.0 m/s 이상의 속도로 가속된다. 볼은 전단력, 마찰력 및 충돌력에 의해 가공처리된 물질과 상호작용할 수 있으나, 플라스틱 변형에 의해 물질에 전달되는 총 기계적 에너지에 대한 충돌의 상대적 기여도는 볼의 운동 에너지가 증가할수록 증가된다. 따라서, 볼의 높은 속도는 높은 비율의 운동 에너지 충격량을 유발하기에 바람직하며, 이는 미세결정에서 높은 전위 밀도를 야기한다.
- [0040] 바람직하게는, 볼 밀의 밀링 챔버는 고정되어 있고(stationary), 볼은 회전 부재의 회전 운동에 의해 가속된다. 이러한 설계는 팁(tip)이 상기 언급된 8.0 m/s, 11.0 m/s 또는 이보다 높은 속도로 움직이도록 하는 충분한 회전 진동수로 회전 부재를 구동시켜 볼을 상기 언급된 속도로 쉽게 그리고 효과적으로 가속시킨다. 이는 예를 들어, 볼의 최대 속도가 통상적으로 단지 5 m/s인 회전 드럼을 갖는 통상적인 볼 밀 또는 유성 볼 밀과 상이하다. 또한, 고정되어 있는 밀링 챔버 및 구동되는 회전 부재를 사용하는 설계는 쉽게 확장될 수 있으며, 이는 상기 설계가 실험실 유형의 밀에서부터 산업적 규모의 고 처리량 기계적 합금화용 밀까지의 매우 상이한 크기의 볼 밀에 대해 사용될 수 있다는 의미이다.
- [0041] 바람직하게는, 회전 부재의 축은 수평 배향되어, 볼 및 가공처리된 물질 둘 다에 대한 중력의 영향이 최소로 줄어든다.
- [0042] 바람직한 실시양태에서, 볼은 3.0 내지 8.0 mm, 바람직하게는 4.0 내지 6.0 mm의 작은 직경을 갖는다. 상기 작은 볼 직경에서, 볼 사이의 접촉 대역은 거의 점의 형태여서 매우 높은 변형 압력을 야기하며, 이는 금속의 높은 전위 밀도의 형성을 촉진한다.
- [0043] 볼의 바람직한 재료는 강철, ZrO₂ 또는 이트리아 안정화된 ZrO₂이다.

[0044] 기계적 합금화의 질은 또한 볼을 함유한 밀링 챔버의 충전도, 및 볼과 가공처리된 물질의 비에 따라 달라질 것이다. 우수한 기계적 합금화 결과는 볼이 차지하는 부피가 대략 회전 부재가 도달하지 않는 챔버의 부피에 상응하는 경우 달성될 수 있다. 따라서, 볼의 충전도는 바람직하게는, 볼이 차지하는 부피 V_b 가 $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l \pm 20\%$ (식 중, V_c 는 밀링 챔버의 부피이고, r_R 은 회전 부재의 반경이고, l 은 밀링 챔버의 회전자의 축 방향 길이임)에 상응하도록 선택된다. 또한, 가공처리된 물질의 비, 즉, (금속 + 나노입자) / 볼 (중량 기준)은 바람직하게는 1:7 내지 1:13이다.

[0045] 높은 운동 에너지로의 밀링이 금속 미세결정에서의 전위 밀도의 증가에 대해 유리하지만, 높은 운동 에너지는 실제로 2 가지의 심각한 문제점을 초래한다. 첫번째 문제점은 다수의 금속이 그의 연성으로 인해 볼, 챔버 벽 또는 회전 부재에 부착되기 쉽고, 이에 따라 추가로 가공처리하지 못한다는 것이다. 이는 특히, Al과 같은 경 금속의 경우 사실이다. 그 결과, 완전히 가공처리되지 않은 물질의 부분은 나노-안정화된 CNT-금속 복합체의 목적하는 품질을 갖지 못할 것이고, 이로부터 형성된 생성물의 품질은 국부적으로 불완전할 수 있으며, 이는 최종 물품의 고장 또는 파손을 일으킬 수 있다. 따라서, 물질의 모든 부분이 완전히 그리고 균일하게 가공처리되는 것이 매우 중요하다.

[0046] 높은 운동 에너지로 가공처리되는 경우에 발생하는 두번째 문제점은, CNT가 금속 미세결정과의 연동 효과, 즉, 나노-안정화가 더 이상 일어나지 않는 정도로 마모되거나 파괴될 수 있다는 것이다.

[0047] 이들 문제점을 극복하기 위해서, 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 금속 및 CNT의 가공처리는 제1 및 제2 단계를 포함하며, 상기 제1 가공처리 단계에서, 금속의 대부분 또는 전부가 가공처리되고, 제2 단계에서, CNT가 첨가된 다음 금속 및 CNT가 동시에 가공처리된다. 따라서, 제1 단계에서, 금속은 이 밀링 단계에서 CNT가 마모되지 않도록 CNT가 첨가되기 전에 높은 운동 에너지에서 100 nm 이하의 미세결정 크기로 밀링될 수 있다. 따라서, 제1 단계는 평균 크기가 1 내지 100 nm 범위인 금속 미세결정을 생성하기에 적합한 시간 동안 수행되며, 이는 한 실시양태에서, 20 내지 60분의 시간인 것으로 발견되었다. 이어서, 제2 단계는 상기 미세결정의 나노구조를 안정화시키기 위해 충분한 시간 동안 수행되며, 이는 전형적으로 단지 5 내지 30분 걸릴 수 있다. 제2 단계의 이러한 짧은 시간은 CNT 및 금속의 기계적 합금화를 수행하고, CNT를 너무 많이 파괴시키지 않으면서 금속 매트릭스를 통해 CNT를 균일하게 분산하기에 충분하다.

[0048] 제1 단계 동안 금속의 부착을 피하기 위해, 제1 단계 동안 약간의 CNT를 이미 첨가하는 것이 매우 효과적인 것으로 입증되었으며, 이는 이후에 금속 성분의 부착을 막는 밀링제(milling agent)로서 작용할 수 있다. CNT 중 상기 분획은 이것이 완전히 밀링되고 주목할 만한 나노-안정화 효과를 전혀 나타내지 않기 때문에 무시될 것이다. 따라서, 제1 단계에서 첨가되는 CNT의 분획은 금속 구성성분의 부착을 방지하는 한 가능한 한 소량으로 유지될 것이다.

[0049] 추가의 바람직한 실시양태에서, 가공처리 동안, 회전 부재의 회전 속도는 주기적으로 증가 및 감소한다. 이러한 기술은 예를 들어 DE 196 35 500에 기재되어 있고, "순환 조작"이라고 지칭된다. 회전 부재의 높고 낮은 회전 속도의 주기를 교대로 하여 가공처리를 수행함으로써 가공처리 동안 물질의 부착이 매우 효과적으로 방지될 수 있음을 발견하였다. 예를 들어 상기 언급된 특허로부터 그 자체로 공지된 순환 조작은 금속 및 CNT의 기계적 합금화의 특정 적용에 대해 매우 유용한 것으로 입증되었다.

[0050] 연결 수단의 제조 방법은 또한 공급원 물질로서 CNT를 CNT 파우더 형태로 제조하는 것을 포함할 수 있다. 상기 방법은 탄소 공여체로서 아세틸렌, 메탄, 에탄, 에틸렌, 부탄, 부텐, 부타디렌 및 벤젠으로 이루어진 군 중 1종 이상을 사용하여 촉매적 탄소 증기 증착법에 의해 CNT 파우더를 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 촉매는 Fe, Co, Mn, Mo 및 Ni로 이루어진 군 중 2종 이상의 원소를 포함한다. 이들 촉매를 사용하여 CNT를 고수율로 형성할 수 있고, 이들을 산업적 규모로 제조할 수 있음을 발견하였다. 바람직하게는, CNT 파우더의 제조 단계는 2:3 내지 3:2의 몰 비로 Mn 및 Co를 포함하는 촉매를 사용하는 500°C 내지 1000°C에서의 C₁-C₃-탄화수소의 촉매적 분해 단계를 포함한다. 이러한 촉매, 온도 및 탄소 공여체의 선택으로, CNT는 고수율로, 및 특히 거대 응집물 및 바람직한 다중-스크롤 모폴로지를 갖는 형태로 제조될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0051] 도 1은 고품질 CNT의 제조 설비를 예시하는 개략도이다.
 도 2는 응집된 주요 촉매 입자로부터 CNT-응집물의 생성을 도식적으로 보여주는 스케치이다.

도 3은 CNT-응집물의 SEM 영상이다.

도 4는 고도로 얽힌 CNT를 보여주는 도 3의 CNT-응집물의 확대도이다.

도 5는 도 1에 제시된 제조 설비를 이용하여 수득한 CNT-응집물의 크기 분포를 보여주는 그래프이다.

도 6a는 기능화시키기 전 CNT-응집물의 SEM 영상이다.

도 6b는 기능화시킨 후 동일한 CNT-응집물의 SEM 영상이다.

도 6c는 기능화시킨 후 단일 CNT를 보여주는 TEM 영상이다.

도 7은 불활성 분위기 내에서 액체 합금의 분무 원자화를 위한 설비를 나타내는 개략도이다.

도 8a 및 8b는 각각 고 에너지 밀링용으로 고안된 볼 밀의 측면 및 선단 단면도를 보여준다.

도 9는 고 에너지 밀링에 의한 기계적 합금화의 메카니즘을 보여주는 개념도이다.

도 10은 순환 조작 모드에서 시간에 대한 HEM 회전자의 회전 진동수를 보여주는 도표이다.

도 11a는 컴파운드 입자의 단면도로 나타낸, 본 발명의 컴파운드의 나노 구조를 보여준다.

도 11b는 도 11a와 비교하여, WO 2008/052642 A1 및 WO 2009/010297 A1에서 공지된 바와 같은 컴파운드 물질에 대한 유사한 단면도를 나타낸다.

도 12는 CNT가 금속 미세결정 내에 매장된, 본 발명의 실시양태에 따른 복합 재료의 SEM 영상을 나타낸다.

도 13은 본 발명의 실시양태에 따른 연결 수단을 사용한 재료 연결부의 개략도를 나타낸다.

도 14는 본 발명의 실시양태에 따른 연결 수단에 의해 연결된, 상이한 농도의 나노입자에 의해 강화된 금속 컴파운드 물질로부터 제조된 4개의 부품 간의 재료 연결부의 개략도를 나타낸다.

도 15는 나노입자의 농도가 일체형 부품의 상이한 영역에서 다양하게 변하는 나노입자에 의해 강화된 금속으로부터 제조된 일체형 부품의 개략도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0052] 바람직한 실시양태의 상세한 설명
- [0053] 본 발명의 원리의 이해를 촉진하기 위한 목적상, 이제 도면에 예시된 바람직한 실시양태가 언급될 것이고, 상기를 기재하기 위해 특정 용어가 사용될 것이다. 그럼에도 불구하고, 본 발명의 범주는 이에 의해 제한되는 것으로 의도되지 않으며, 예시된 연결 수단, 방법 및 용도에서의 상기 변경 및 추가 변형, 및 여기서 예시된 바와 같은 본 발명의 원리의 추가 적용은 본 발명과 관련한 당업자에게 현재 또는 미래에 통상적으로 떠오르는 바와 같이 고려될 수 있는 것으로 이해될 것이다.
- [0054] 본 발명의 실시양태에 따른 연결 수단을 제조하기 위한 가공처리 방법을 하기에 요약하였다. 이를 위해, 구성 성분 물질의 제조 방법 및 상기 구성성분 물질로부터의 복합 재료의 제조 방법이 설명될 것이다. 또한, 연결 수단 또는 연결 수단에 대한 블랭크(blank)를 형성하기 위해 상기 복합 재료의 상이한 압착 방식이 논의될 것이다.
- [0055] 바람직한 실시양태에서, 가공처리 방법은
- [0056] 1.) 고품질 CNT의 제조 단계,
- [0057] 2.) 상기 CNT의 기능화 단계,
- [0058] 3.) 불활성 분위기 내에서 액체 금속 또는 합금의 분무 원자화 단계,
- [0059] 4.) 금속 파우더의 고 에너지 밀링 단계,
- [0060] 5.) 기계적 합금화에 의한 금속에의 CNT의 기계적 분산 단계,
- [0061] 6.) 금속-CNT 복합 파우더를 압착하여 연결 수단 또는 그의 블랭크를 형성하는 단계 및
- [0062] 7.) 압착된 연결 수단 또는 블랭크의 추가 가공처리 단계를 포함한다.

- [0063] 상기 단계들의 바람직한 실시양태는 하기에 상세하게 기재된다. 또한, 이와 같이 제조된 연결 수단을 사용한 재료 연결부가 하기에 제시될 것이다.
- [0064] 1. 고품질 CNT의 제조
- [0065] 도 1에, 유동층 반응기 (12)에서 촉매적 CVD에 의해 고품질 CNT를 제조하는 설비 (10)을 나타내었다. 반응기 (12)는 가열 수단 (14)에 의해 가열된다. 반응기 (12)는 불활성 기체 및 반응물 기체의 도입을 위한 하부 입구 (16), 질소, 불활성 기체 및 반응기 (12)로부터의 부산물의 배출을 위한 상부 배출 개구 (18), 촉매의 도입을 위한 촉매 입구 (20), 및 반응기 (12)에서 형성된 CNT의 배출을 위한 CNT 배출 개구 (22)를 갖는다.
- [0066] 바람직한 실시양태에서, 본원의 우선일 이후에 공개되고, 그의 전문이 거명에 의해 본원에 참고로 포함되어 있는 DE 10 2007 044 031 A1으로부터 공지된 바와 같은 방법에 의해 다중-스크롤 유형의 CNT를 제조한다.
- [0067] 먼저, 반응기 (12)를 가열 수단 (14)에 의해 650°C의 온도로 가열하면서 불활성 기체로서의 질소를 하부 입구 (16)에 도입한다.
- [0068] 이어서, 촉매를 촉매 입구 (20)을 통해 도입한다. 여기서, 촉매는 바람직하게는, Co 및 Mn의 몰 비가 서로에 대해 2:3 내지 3:2인, Co 및 Mn을 기재로 하는 전이 금속 촉매이다.
- [0069] 다음으로, 탄소 공여체로서의 탄화수소 기체를 포함하는 반응물 기체 및 불활성 기체를 하부 입구 (16)에서 도입한다. 여기서, 탄화수소 기체는 바람직하게는 C₁-C₃-탄화수소를 포함한다. 반응물 기체 및 불활성 기체의 비는 약 9:1일 수 있다.
- [0070] CNT의 형태로 증착된 탄소는 CNT 배출 개구 (22)에서 배출된다.
- [0071] 촉매 물질은 전형적으로 30 내지 100 μm의 크기로 밀링된다. 도 2에 도식적으로 나타낸 바와 같이, 수많은 주요 촉매 입자는 응집물일 수 있고, 탄소가 촉매 입자 표면 상에 CVD에 의해 증착되어 CNT가 증대된다. 본 발명의 바람직한 제조 방법에 따르면, CNT는 도 2의 오른쪽 절반에 도식적으로 나타낸 바와 같이, 증대되면서 얽힌 장섬유의 응집물을 형성한다. 촉매의 적어도 일부는 CNT-응집물에 남아있을 것이다. 그러나, 매우 빠르고 효율적인 CNT의 증대로 인해, 응집물의 탄소 함량은 결국 95% 초과일 수 있고, 일부 실시양태에서는 심지어 99% 초과일 수 있으므로, 응집물 내 촉매 함량은 무시해도 될 것이다.
- [0072] 도 3에, 이렇게 형성된 CNT-응집물의 SEM 영상을 나타내었다. 직경이 1 mm 초과인 응집물은 "나노-기준"으로 볼 때 매우 크다. 도 4는 CNT-응집물의 확대 영상을 나타내며, 여기서, 직경에 대한 길이의 비가 큰 다수의 고도로 얽힌 CNT를 발견할 수 있다. 도 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 각각의 CNT가 단지 비교적 짧은 직선 구역 및 그 사이에 다수의 굴곡 및 커브를 가짐에 따라 CNT는 "돌돌말린" 형상 또는 "꼬인" 형상을 갖는다. 상기 말림 또는 꼬임은 본원에서 "다중-스크롤 구조"로 일컬어지는 CNT의 특이 구조와 관련있는 것으로 여겨진다. 다중-스크롤 구조는 하나 이상의 압연된 흑연층으로 이루어지고, 각 흑연층은 차곡차곡 놓여진 2개 이상의 그래핀 층으로 이루어진 구조이다. 이러한 구조는 본원의 우선일 이후에 공개된 DE 10 2007 044 031 A1에서 처음으로 보고되었다.
- [0073] 도 1의 설비를 이용하여 제조한 고순도 다중-스크롤 CNT의 특징적인 특성을 하기 표 1에 요약하였다.

표 1

특성	값	단위	방법
C-순도	>95	중량%	회분화
유리 무정형 탄소	-	중량%	TEM
외부 평균 직경	~13	nm	TEM
내부 평균 직경	~4	nm	TEM
길이	1 - >10	μm	SEM
벌크 밀도	130 - 150	kg/m ³	EN ISO 60

[0074]

[0075] CNT는 95 중량% 초과와 상당히 높은 C-순도를 갖는 것으로 나타났다. 또한, 외부 평균 직경은 1 내지 10 μm 의 길이에서 단지 13 nm였으며, 즉, CNT의 중형비는 매우 높다. 주목할 만한 추가 특성은 130 내지 150 kg/m^3 의 범위인 높은 벌크 밀도이다. 이 높은 벌크 밀도로 인해 CNT-응집물 파우더의 취급이 매우 용이해지고, 이를 쉽게 주입할 수 있으며 효율적으로 저장할 수 있다. 이는 산업적 규모로의 연결 수단의 제조에 대해 복합 재료가 적용될 경우에 매우 중요하다.

[0076] 표 1의 특성을 갖는 CNT-응집물은 높은 처리량으로 신속하게 그리고 효율적으로 제조할 수 있다. 현재까지, 출원인은 이미 상기 유형의 CNT-응집물을 연간 60 톤 제조하는 생산 능력을 갖는다.

[0077] 보다 낮은 생산 능력이지만 출원인이 또한 제조할 수 있는 매우 높은 순도의 CNT-응집물에 대해 동일한 특성을 하기 표 2에 요약하였다.

표 2

특성	값	단위	방법
C-순도	>99	중량%	회분화
유리 무정형 탄소	-	중량%	TEM
외부 평균 직경	~13	nm	TEM
내부 평균 직경	~4	nm	TEM
길이	1 - >10	μm	SEM
벌크 밀도	140 - 230	kg/m^3	EN ISO 60

[0078]

[0079] 도 5는 CNT-응집물의 입도 분포 그래프를 도시한다. 가로좌표는 μm 단위의 입도를 나타내고, 세로좌표는 누적 체적량을 나타낸다. 도 5의 도표로부터 알 수 있는 바와 같이, 거의 모든 CNT-응집물은 100 μm 보다 큰 크기를 갖는다. 이는 사실상 모든 CNT-응집물이 표준 필터에 의해 여과될 수 있음을 의미한다. 이들 CNT-응집물은 EN 15051-B 하에서 흡입가능한 먼지가루의 함량이 적다. 따라서, 본 발명의 바람직한 실시양태에서 사용되는 매우 거대한 CNT-응집물은 CNT의 안전하고 용이한 취급을 가능케 하며, 이는 또한 실험실 규모로부터 산업적 규모의 기술 이전에 있어서 가장 중요하다. 또한, 거대한 CNT-응집물 크기로 인해, CNT 파우더는 우수한 유출성을 가지고, 또한 이의 취급은 매우 용이하다. 따라서, CNT-응집물에서 거시적 취급 특성과 나노크기의 물질 특성과의 조합이 허용된다.

[0080] 2. CNT의 기능화

[0081] 바람직한 실시양태에서, CNT는 기계적 합금화를 수행하기 전에 기능화된다. 기능화의 목적은 복합 재료 중의 금속 미세결정의 나노-안정화가 증진되도록 CNT를 처리하기 위한 것이다. 바람직한 실시양태에서, 이러한 기능화는 CNT 중 적어도 일부의 표면을 조면화함으로써 달성된다.

[0082] 여기서, 도 6a에 제시된 바와 같은 CNT-응집물에 100 kg/cm^2 (9.8 MPa)의 고압이 가해진다. 상기 압력의 적용 시, 도 6b에 제시된 바와 같이, 응집물 구조 자체는 보존되며, 즉, 기능화된 CNT가 여전히 응집물의 형태로 존재하여 흡입가능한 적은 먼지가루 및 보다 용이한 취급에 대해 상기 언급된 이점을 유지한다. 또한, CNT는 상기 내부 구조를 유지하면서 최외각층(들)이 파열 또는 파쇄되어 도 6c에 제시된 바와 같이 거친 표면이 나타나는 것으로 발견되었다. 거친 표면에 따라, CNT와 미세결정 사이의 연동 효과가 증가되고, 이는 나노-안정화 효과를 증가시킨다.

[0083] 3. 원자화를 통한 금속 파우더 생성

[0084] 도 7에, 원자화를 통해 금속 파우더를 제조하는 설비 (24)를 나타내었다. 설비 (24)는 가열 수단을 함유한 용기를 포함하며, 여기서 복합 재료의 구성성분으로서 사용될 금속 또는 금속 합금이 용융된다. 액체 금속 또는 합금을 챔버 (30)에 주입하고, 이는 화살표 (32)로 나타내어지는 아르곤 구동 기체에 의해 노즐 어셈블리 (34)를 통해 불활성 기체를 함유하는 챔버 (36)으로 이동된다. 챔버 (36)에서, 노즐 어셈블리 (34)를 떠난 액체 금속 스프레이를 아르곤 쉘링 기체 (38)에 의해 쉘링시켜 금속 액적을 빠르게 고화시키고, 챔버 (36)의 바닥 상에

축적되는 금속 파우더 (40)을 형성한다. 상기 파우더는 본 발명의 실시양태에 따른 연결 수단을 제조하는데 사용되는 복합 재료의 금속 성분을 형성한다.

[0085] 4. 금속 파우더의 고 에너지 밀링 및 금속에의 CNT의 기계적 분산

[0086] 섹션 1에 기재된 바와 같이 제조되고 섹션 2에 기재된 바와 같이 기능화된 CNT 및 섹션 3에 기재된 바와 같이 제조된 금속 파우더로부터 복합 재료를 형성하기 위해서, CNT가 금속 내에 분산될 필요가 있다. 바람직한 실시양태에서, 이는 도 8a의 측면 단면도 및 도 8b의 선단 단면도로 제시된 고 에너지 밀 (42)에서 수행되는 기계적 합금화에 의해 달성된다. 고 에너지 밀 (42)은 밀링 챔버 (44)를 포함하며, 여기에는 다수의 회전 가지 (48)을 갖는 회전 부재 (46)이 회전축이 수평으로 연장되도록 배열되어 있다. 이는 도 8의 개략도에는 제시되어 있지 않으나, 회전 부재 (46)은 최대 1,500 RPM 또는 이보다 훨씬 높은 회전 진동수에서 구동되도록 구동 수단에 연결된다. 특히, 회전 부재 (46)은 바깥쪽으로 방사상 펼쳐진 각 가지 (48)의 팁이 그 자체가 계속 정지해 있는 밀링 챔버 (44)에 대해 8.0 m/s 이상, 바람직하게는 11.0 m/s 초과의 속도를 획득하도록 하는 회전 속도로 구동될 수 있다. 도 8에는 제시되어 있지 않으나, 다수의 볼이 밀링원으로서 밀링 챔버 (44)에 제공된다. 2개의 볼 (50)의 확대된 외관이 도 9 (하기에 보다 상세하게 기재됨)에 제시되어 있다. 본 발명의 실시예에서, 볼은 강철로 제조되고, 5.1 mm의 직경을 갖는다. 별법으로, 볼 (50)은 ZrO₂ 또는 이트리아 안정화된 상기 ZrO₂로 제조될 수 있다.

[0087] 고 에너지 밀 (42) 내의 볼의 충전도는 볼이 차지하는 부피가, 회전 가지 (48)에 의해 도달될 수 있는 원통형 부피 범위 밖의 밀링 챔버 (44)의 부피에 상응하도록 선택된다. 바꾸어 말하면, 볼이 차지하는 부피 V_b는

$$V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l$$

(식 중, V_c는 밀링 챔버 (44)의 부피이고, r_R은 회전 가지 (48)의 반경이고, l은 밀링 챔버 (44)의 축 방향 길이임)에 상응한다. 유사한 고 에너지 볼 밀이 DE 196 35 500, DE 43 07 083 및 DE 195 04 540 A1에 개시되어 있다.

[0088] 기계적 합금화의 원리는 도 9를 참고로 하여 설명된다. 기계적 합금화는 파우더 입자 (52)가 분쇄 볼 (50)의 매우 강력한 충돌에 의한 반복된 변형, 파쇄 및 용접에 의해 처리되는 공정이다. 기계적 합금화의 과정에서, CNT-응집물은 분해되고, 금속 파우더 입자는 분열되며, 상기 공정에 의해 단일 CNT가 금속 매트릭스에 분산된다. 볼의 운동 에너지는 2차 함수식으로 속도에 따라 달라지기 때문에, 볼을 10 m/s 또는 그 초과의 매우 높은 속도로 가속시키는 것이 주요 목적이다. 본 발명자들은 고속 스트로보스코픽 시네마토포그래피 (stroboscopic cinematography)를 사용하여 볼의 속도론을 분석하였고, 볼의 최대 상대 속도는 회전 가지 (48)의 팁의 최대 속도에 대략 상응함을 확인할 수 있었다.

[0089] 모든 유형의 볼 밀에서, 가공처리된 매질에 충돌력, 전단력 및 마찰력이 적용되는 동안, 보다 높은 운동 에너지에서 충돌에 의해 전달되는 상대 에너지량은 증가된다. 본 발명의 기본 체제에서, 가공처리된 매질에 적용되는 총 기계적 작업량으로부터 충돌의 상대적 기여도는 가능한 높은 것이 바람직하다. 이러한 이유로, 도 8에 제시된 고 에너지 볼 밀 (42)은 도달될 수 있는 볼의 운동 에너지가 보다 높기 때문에, 통상적 드럼-볼 밀, 유성 볼 밀 또는 분쇄기(attritor)보다 유리하다. 예를 들어, 유성 볼 밀 또는 분쇄기에서, 볼의 최대 상대 속도는 통상적으로 5 m/s 이하이다. 볼이 밀링 챔버의 회전에 의해 작동되도록 설정된 드럼-볼 밀의 경우, 볼의 최대 속도는 회전 속도 및 밀링 챔버의 크기 둘 다에 따라 달라질 것이다. 낮은 회전 속도에서, 볼은 마찰력 및 전단력이 우세한 소위 "캐스케이드 모드(cascade mode)"로 이동된다. 보다 높은 회전 진동수에서, 볼의 운동은 볼이 자유 낙하 방식의 증력으로 인해 가속되는 소위 "급류 모드(cataract mode)"로 일어나며, 이에 따라 최대 속도는 볼 밀의 직경에 따를 것이다. 그러나, 이용가능한 가장 큰 드럼-볼 밀의 경우에도, 최대 속도는 7 m/s를 초과하지 못할 것이다. 따라서, 도 8에 제시된 바와 같이 고정되어 있는 밀링 챔버 (44) 및 구동되는 회전 부재 (46)을 갖는 HEM 디자인이 바람직하다.

[0090] 높은 운동 에너지로 금속 파우더를 가공처리하는 경우, 이는 복합 재료의 강화와 연관이 있는 2 가지 효과를 갖는다. 제1 효과는 미세결정 크기의 감소이다. 할-페치(Hall-Petch) 방정식에 따라, 항복 응력 σ_y는 미세결정

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K_y}{\sqrt{d}}$$

직경 d의 제곱근에 반비례적으로 증가하는, 즉, (식 중, K_y는 재료 상수이고, σ₀은 완전 결정의 항복 응력이거나 또는 바꾸어 말하면, 전위 운동에 대한 완전 결정의 저항성임)이다. 따라서, 미세결정의 크기를 줄임으로써, 재료 강도를 증가시킬 수 있다.

[0091] 고 에너지 충돌로 인한 금속에 대한 제2 효과는 미세결정의 전위 밀도의 증가로 인한 가공 경화 효과이다. 전

위는 축적되고, 서로 상호작용하고, 피닝 포인트(pinning point)로서 또는 그들의 운동을 유의하게 방해하는 장애물로서 작용한다. 이는 다시 재료의 항복 강도 σ_y 의 증가에 이어서 연성의 감소를 야기한다.

[0092] 수학적으로, 항복 강도 σ_y 와 전위 밀도 ρ 사이의 상관관계는 $\sigma_y = G \cdot a \cdot b \cdot \sqrt{\rho}$ (식 중, G는 전단 모듈러스이고, b는 버거스(Burger's) 백터이고, a는 재료 특이 상수임)으로 표현될 수 있다.

[0093] 그러나, 많은 금속, 특히 알루미늄과 같은 경금속은 고 에너지 밀링에 의한 가공처리를 어렵게 하는 꽤 높은 연성을 가진다. 높은 연성으로 인해, 금속이 밀링 챔버 (44) 또는 회전 부재 (46)의 내벽에 부착하기 쉬울 수 있고 이에 따라 완전하게 밀링되지 않을 수 있다. 이러한 부착은 스테아린산 등과 같은 밀링 보조제를 사용함으로써 대응될 수 있다. 동일한 발명자들에 의한 WO 2009/010297에서, CNT 그 자체가 금속 파우더의 부착을 막는 밀링제로서 작용할 수 있다는 것이 설명되었다. 그러나, 금속 파우더 및 CNT가 동시에 금속 미세결정 크기를 100 nm 이하로 감소시키기에 충분한 에너지에서 그리고 충분한 기간 동안 밀링되는 경우, CNT는 예상된 나노-안정화가 매우 감소될 정도로 손상되기 쉬울 것이다.

[0094] 바람직한 실시양태에 따르면, 고 에너지 밀링은 2개의 단계로 수행된다. 제1 단계에서, 금속 파우더, 및 CNT 파우더의 일부만이 처리된다. 이 제1 단계는 평균 크기가 200 nm 미만, 바람직하게는 100 nm 미만인 금속 미세결정이 생성되기에 적합한 시간 동안, 전형적으로 20 내지 60분 동안 수행된다. 이 제1 단계에서, CNT의 최소량이 첨가되어 금속의 부착이 방지될 것이다. 이 CNT는 밀링제로서 사용되고, 즉 이는 최종 복합 재료에서 유 의한 나노-안정화 효과를 가지지 않을 것이다.

[0095] 제2 단계에서, 남아있는 CNT가 첨가되고 CNT 및 금속의 기계적 합금화가 수행된다. 이 단계에서, 도 3 및 도 6b에 나타난 미시적 응집물이 기계적 합금화에 의해 금속 매트릭스에 분산되는 단일 CNT로 분해될 필요가 있다. 실험에서, CNT 합금을 고 에너지 밀링에 의해 분해하는 것이 사실상 쉽게 가능하다는 것이 확인되었는데, 이는 대안적 분산 방법으로 달성하기는 어려울 수 있다. 또한, 금속 매트릭스에서 제2 단계 동안 첨가된 CNT의 완전성(integrity)이 매우 양호하고, 이에 따라 나노-안정화 효과를 가능하게 함이 관찰되었다. 금속 매트릭스에서 풀린 CNT의 완전성과 관련하여, 보다 큰 크기의 응집물을 사용하는 것이 더 유리한 것으로 여겨지는데, 이는 응집물 내의 CNT가 CNT 외부에 의해 어느 정도 보호되어야 하기 때문이다.

[0096] 또한, 제1 단계에서, 회전 부재 (46)의 회전 속도는 바람직하게는, 도 10의 시간 도표에 나타난 바와 같이 주기적으로 증가되고 낮아진다. 도 10에서 볼 수 있는 바와 같이, 회전 속도는 교대 주기, 즉 4분 동안 1,500 rpm에서의 높은 속도 주기 및 1분 동안 800 rpm에서의 낮은 속도 주기로 조절된다. 이러한 회전 속도의 주기 조절은 부착을 지연시키는 것으로 밝혀졌다. 이러한 순환 조작은 이미 DE 196 35 500에 기재되어 있고 본 발명의 체계에 성공적으로 적용되었다.

[0097] 상기 기재한 공정에 의해, 파우더 복합 재료가 수득될 수 있고, 여기서 높은 전위 밀도 및 200 nm 미만, 바람직하게는 100 nm 미만의 평균 크기를 가지는 금속 미세결정이 적어도 부분적으로 분리되고 균일하게 분포된 CNT에 의해 마이크로-안정화된다. 도 11a는 본 발명의 실시양태에 따르는 복합 재료 입자를 단면으로 보여준다. 도 11a에서, 금속 구성성분은 알루미늄이고 CNT는 상기 섹션 1에 기재한 공정에서 수득된 다중-스크롤 유형의 것이다. 도 11a로부터 알 수 있는 바와 같이, 복합 재료는 CNT 메쉬(mesh) 구조에 위치한 나노크기의 금속 미세결정의 등방성 분포를 특징으로 한다. 이와 대조적으로, 도 11b에 나타난 WO 2008/052642의 복합 재료는 비-등방성 기계적 특성을 갖게 하는 비-등방성 층 구조를 가진다.

[0098] 도 12는 알루미늄으로 구성되고 CNT가 분산된 복합 재료의 SEM 이미지를 보여준다. 번호 ①로 나타난 위치에서, 미세결정의 경계를 따라 연장되는 CNT의 예를 볼 수 있다. CNT는 서로로부터 각각의 미세결정으로 분리되고 이에 따라 미세결정의 입자 성장을 효과적으로 억제하고 전위 밀도를 안정화한다. 번호 ②로 표시한 위치에서, CNT는 나노미세결정내에 함유되거나 매장되고 나노미세결정 표면으로부터 "헤어"와 같이 튀어나온 것으로 보일 수 있다. 이들 CNT는 상기 기재한 고 에너지 밀링의 과정에서 바늘과 같은 금속 미세결정으로 성형된 것으로 여겨진다. 개별 미세결정에 매장되거나 함유된 CNT는 나노-안정화 효과에서 중요한 역할을 하고, 이는 결과적으로 복합 재료의 보다 우수한 기계적 특성 및 이에 따라 형성된 압착 물품의 보다 우수한 기계적 특성을 야기한다.

[0099] 바람직한 실시양태에서, 복합 파우더는 패시베이션 용기 (나타내지 않음)에서 패시베이션 처리된다. 이 패시베이션에서, 최종 복합 파우더는 밀링 챔버 (42)로부터 방출되고, 여전히 진공하에 또는 불활성 기체 분위기하에 패시베이션 용기로 방출된다. 패시베이션 용기에서, 복합 재료를 서서히 교반하고, 이 복합 파우더를 서서히

산화시키도록 산소를 점차적으로 첨가한다. 이 패시베이션이 서서히 수행될수록, 복합 파우더의 총 산소 흡수율이 낮아진다.

[0100] 파우더의 패시베이션은 또한 공업적 규모로 제조되거나 반-최종 물품의 가공을 위한 원료로서의 파우더의 취급을 용이하게 한다.

[0101] 5. 복합 재료 파우더의 압착

[0102] 이어서 복합 재료 파우더는 파우더 금속공학적인 방법에 의해 반-최종 또는 최종 연결 수단을 형성하기 위한 원료로서 사용된다. 특히, 본 발명의 파우더 재료는 매우 유리하게는 냉간 등압 성형(CIP; cold isostatic pressing) 및 열간 등압 성형(HIP; hot isostatic pressing)에 의해 추가로 처리될 수 있다. 별법으로, 복합 재료는 일부 금속 상의 용점에 가까운 고온에서의 고온 작업, 파우더 밀링 또는 파우더 압출에 의해 추가로 처리될 수 있다. CNT의 나노-안정화 효과로 인해, 고온에서도 복합 재료의 점도가 증가되어, 복합 재료가 파우더 압출 또는 유동 성형(flow pressing)에 의해 가공처리될 수 있음이 관찰되었다. 또한, 파우더는 연속적인 파우더 롤링에 의해 직접적으로 가공처리될 수 있다.

[0103] 파우더 입자의 유리한 기계적 특성이 압착된 최종 또는 반-최종 물품에서 유지될 수 있다는 것은 본 발명의 복합 재료의 두드러진 장점이다. 예를 들어, 다중-스크롤 CNT 및 Al5xxx를 사용하는 경우, 섹션 4에 기재한 기계적 합금화 공정을 사용함으로써, 390 HV 초과인 비커스 경도를 가지는 복합 재료가 수득된다. 두드러지게는, 파우더 재료를 최종 연결 수단으로 압착시킨 후에도, 비커스 경도가 이 값의 80% 초과로 유지된다. 즉, 나노구조의 안정화로 인해, 개별 복합 파우더 입자의 경도가 압착된 연결 수단으로 크게 전이될 수 있다. 본 발명 이전에는, 압착 물품에서의 이러한 경도가 불가능하였다.

[0104] 6. 재료 연결부

[0105] 도 13은 제1 부품 (54), 제2 부품 (56) 및 제1 부품과 제2 부품을 연결하는 연결 수단 (58)을 포함하는 재료 연결부 (52)를 보여준다. 예를 들어, 제1 부품 (54)은 엔진 블록의 일부일 수 있고 제2 부품 (56)은 실린더 헤드의 일부일 수 있으며, 이들은 본 발명의 실시양태에 따르는 연결 수단 (58)에 의해 서로 부착된다. 이러한 적용에서, 이상적인 연결 수단은 높은 기계적 강도, 높은 열적 안정성 및 경량을 가질 수 있다. 불행하게도, 상기 언급한 바와 같이, 고강도 Al-합금과 같은 선행 기술의 경금속 합금은 적은 중량 및 높은 기계적 강도를 가질 것이지만, 열적 안정성을 제공하지는 못한다. 또한, 이러한 고강도 알루미늄 합금으로부터 연결 수단을 제조하는 것은 상기 주어진 이유로 인해 어렵고 비용이 많이 든다. 또한, 바람직한 기계적 특성을 가지는 적합한 금속 합금이 발견될지라도, 연결 수단과 제1 부품 및 제2 부품 각각의 전기화학적 포텐셜이 차이가 날 수 있어서, 적합한 전해질의 존재하에 접촉 부식이 초래될 수 있다는 추가의 문제점이 존재한다.

[0106] 그러나, 도 13의 재료 연결부 (52)에서, 본 발명의 실시양태에 따르는 연결 수단 (58)이 사용되고, 이는 사용되는 금속 부품 보다 오히려, 나노입자, 특히 CNT의 함량에 의해 연결 수단 (58)의 기계적 특성을 조절하게 한다. 따라서, 재료 연결부 (52)는 제1 부품 (54) 및 제2 부품 (56) 각각, 및 연결 수단 (58)에 동일한 금속 성분을 사용함으로써 제조될 수 있고, 여기서 연결 수단 (58)의 바람직한 기계적 특성은, 부품 (54), (56)과 연결 수단 (58) 사이에 갈바니 포텐셜의 차이가 존재하지 않도록, 상기 나노-안정화 효과에 기초한 나노입자 함량에 의해 제공된다. 이 방식으로, 연결 수단 (58)의 기계적 특성을 손상시키지 않으면서 접촉 부식을 확실히 방지할 수 있다.

[0107] 실제로, 전기화학적 포텐셜의 차이가 의도된 사용 동안 접촉 부식을 방지할 수 있을 정도로 충분히 낮다면, 재료 연결부 (52)에 포함된 모든 금속 성분이 동일할 필요가 없다. 많은 경우에, 접촉 부식은 화학적 포텐셜의 차이가 50 mV 미만, 바람직하게는 25 mV인 경우에 방지될 수 있다.

[0108] 또한, 제1 부품 (54)가 엔진 블록의 일부가 될 수 있고 제2 부품 (56)이 실린더 헤드의 일부가 될 수 있는 경우, 이를 형성하기에 적합한 경량 물질은 Al5xxx일 수 있다. 이 경우에, 연결 수단 (58), 즉 연결 스크류는 2 내지 6 중량%의 일부 CNT를 갖고 동일한 금속 함량을 포함하는 컴파운드 물질에 의해 제조될 수 있고, 이는 바람직한 인장 강도를 제공할 수 있다. 게다가, 상기 기재한 나노-안정화 효과로 인해, 연결 수단 (58)은 또한 기계적 특성이 고온 환경에서 연장된 작업 동안에도 유지될 수 있도록 충분한 열적 안정성을 가질 수 있다. 사실상, 증가된 열적 안정성은 본 발명에 따르는 연결 수단이 엔진, 터빈 또는 고온이 발생하는 다른 응용품에서의 적용에 상당히 적합하도록 한다. 또한 재료 연결부에서 본 발명의 연결 수단에 유용한 적용품은 초경량 구조물, 고급 스포츠 용품, 항공 기술 및 항공 우주 기술 및 보행 보조기이다.

[0109] 도 13을 참조하여 설명한 바와 같이, 본 발명의 체계에서, 연결 수단의 기계적 특성은 사용되는 금속 성분보다

오히려, 나노입자, 특히 CNT의 함량을 통해 조절될 수 있다. 이 개념은 연결 수단 (58)에 적용가능할 뿐만 아니라, 이에 의해 연결된 부품 (54) 및 (56)에도 적용가능하다. 이를 설명하기 위해, 각각이 나노입자에 의해 강화된 금속의 컴파운드 물질로 구성된, 4개의 부품 (60a) 내지 (60d)를 보여주는 도 14를 참조한다. 도 14에서 보여지는 실시양태에서, 부품 (60a) 내지 (60d) 각각의 금속 또는 금속 합금 성분이 동일하지만, 나노입자, 특히 CNT의 농도는 상기 부품들 사이에서 변하고, 이는 도 14에서 점의 밀도를 상이하게 하여 도식적으로 표시하였다. 또한, 인접한 부품들 (60a) 내지 (60d)는 나노입자에 의해 강화된 금속의 컴파운드 물질로부터 제조된 연결 수단 (62)로 연결된다.

[0110] 동일한 금속 성분이 부품 (60a) 내지 (60d) 각각 및 연결 수단에 사용된다라도, 이들 부재 각각의 기계적 특성은 적합한 함량의 나노입자에 의해 조절될 수 있다. 특히, 이는 개별 부품 (60a) 내지 (60d)에 의해 형성된 접합 생성물 (64)가 이의 상이한 영역에서 상이한 기계적 특성을 가질 것이라는 것을 의미한다. 예를 들어, 부품 (60a)로 구성된 접합 생성물 (64)의 좌측 대부분의 비커스 경도 및 인장 강도는, 나노입자 함량이 보다 높으므로, 부품 (60d)로 구성된 우측 말단의 것보다 클 것이다. 이러한 방식으로, 상이한 영역에서 상이한 나노입자 함량 및 이에 따라 상이한 기계적 특성을 가지는 접합 생성물은 동일한 금속으로부터 형성될 수 있다. 이의 예시 적용은 예를 들어 항공기의 날개일 수 있고, 여기서 날개 재료의 인장 강도는 날개 팁에서보다 기체 (fuselage)에 근접한 부분이 더 높은 것이 바람직할 수 있다. 또한, 동일한 금속이 접합 생성물 (64)의 상이한 영역, 이의 연결 수단 (62) 및 또한 성분 (60a) 내지 (60d) 각각에 사용될 수 있고 (62)는 이의 기능에 구체적으로 적용될 수 있는 기계적 특성을 가진다. 특히, 동일한 금속 성분이 사용되므로, 상이한 화학적 포텐셜을 가지는 금속 또는 합금이 조합되는 경우에 일반적으로 발생할 수 있는 접촉 부식 문제를 방지할 수 있다.

[0111] 부품 (60a) 내지 (60d) 각각 및 연결 수단 (62) 전체에 동일한 금속 성분을 사용하는 것이 특히 매력적으로 보이지만, 실시양태는 이 경우에 제한되지 않는다. 실용적 목적상, 2개의 접촉 성분 (60a) 내지 (60d), (62) 각각의 전기화학적 포텐셜의 차이가 50 mV 미만, 바람직하게는 25 mV 미만이도록 선택된다면 충분할 것이다.

[0112] 동일한 개념으로 추가의 한 단계도 수행될 수 있는데, 여기서 상이한 기계적 특성이 도 15에서 보여지는 바와 같이 단일 일체형 생성물 (66)의 상이한 영역에서 나노입자 함량을 위치적으로 변화시켜 달성될 수 있다. 이 일체형 부품 (66)은 또한 나노입자에 의해 강화된 금속 또는 금속 합금에 의해 형성되고, 여기서 나노입자의 농도는 일체형 부품 (66)의 상이한 영역에서 달라진다. 특히, 점의 밀도로 도식적으로 나타낸 바와 같이, 도 15의 일체형 부품 (66)의 좌측 말단 상의 나노입자의 농도는 우측 말단 상의 농도보다 높고, 이로 인해 일체형 부품 (66)의 좌측 말단 상의 인장 강도 및 비커스 경도가 더 높다.

[0113] 연결 수단을 특히 참조하여 상기 기재한 모든 물질, 물질 조합물 및 제조 방법이 도 15의 일체형 성분 (66)을 제조하는 데에 동일하게 적용될 수 있다는 것이 주목된다. 특히, 나노 안정화를 야기하기 위한 동일한 작은 미세결정 크기는 일체형 성분 (66)의 재료에 적용할 수 있고, 바람직하게는 동일한 유형의 CNT가 사용될 수 있다. 또한, 복합 파우더 재료의 제조 및 이의 최종 일체형 부품 (66)으로의 압착에 기초한 동일한 제조 방법이 적용될 수 있다.

[0114] 도 15의 예를 특히 참조하여, 일체형 부품이, 나노입자 컴파운드가 롤링 또는 압출 동안 변화하는, 파우더 압출 또는 파우더 롤링에 의해 매우 효율적으로 제조될 수 있다는 것이 주목된다. 이는 예를 들어 2개 이상의 상이한 유형의, 상이한 나노입자 함량을 가지는 복합 파우더 재료, 가능하게는 나노입자를 전혀 함유하지 않는 파우더도 제조하고, 롤링 또는 압출 시 복합 파우더 재료를 적절하게 혼합함으로써 달성될 수 있다.

[0115] 또한, 도 15에서 보여주는 일체형 부품 (66)은 또한 바람직하게는 상이한 부품에서 상이한 농도의 나노입자가 존재하도록 배열된 파우더 재료의 열간 등방 성형, 냉간 등방 성형 또는 소결에 의해 제조될 수 있다.

[0116] 바람직한 예시적인 실시양태가 도면 및 전술한 명세서에서 보여지고 상세하게 구체화되었지만, 이는 본 발명을 제한하지 않고 온전히 예시로서 보여져야 한다. 이와 관련하여 단지 바람직한 예시적인 실시양태가 보여지고 구체화되고, 모든 변형 및 개질은 현재 또는 미래에 첨부하는 청구항의 보호 범위 내에서 보호되어야 한다는 것이 주목된다.

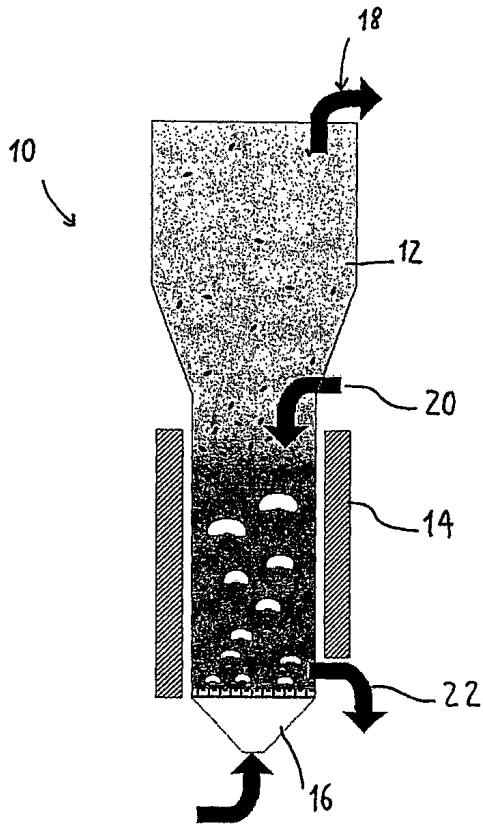
부호의 설명

- [0117] 10 축매적 CVD 장치
- 12 유동층 반응기
- 14 가열 수단

16	하부 입구
18	상부 배출 개구
20	측매 입구
22	배출 개구
24	원자화를 통해 금속 파우더를 제조하는 설비
26	용기
28	가열 수단
30	챔버
32	아르곤 구동 기체
34	노즐 어셈블리
36	챔버
38	아르곤 켄칭 기체
40	금속 파우더
42	고 에너지 밀
44	밀링 챔버
46	회전 부재
48	회전 부재 46의 가지
50	밀링 볼
52	재료 연결부
54	제1 부품
56	제2 부품
58	연결 수단
60a - 60d	컴파운드 물질로부터 제조된 부품
62	연결 수단
64	접합 생성물
66	일체형 부품

도면

도면1



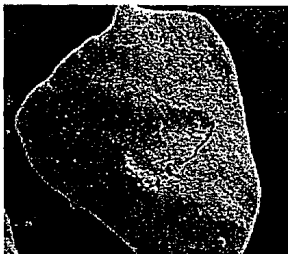
도면2



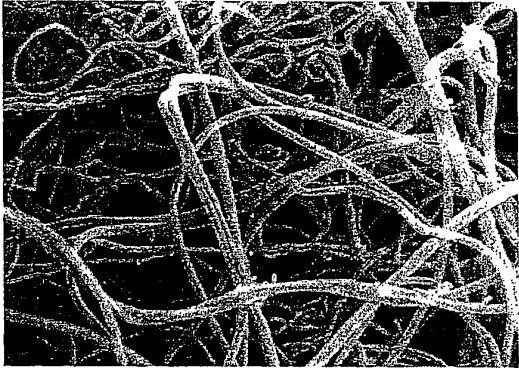
응집된 주요 흑매 입자

CNT-응집물

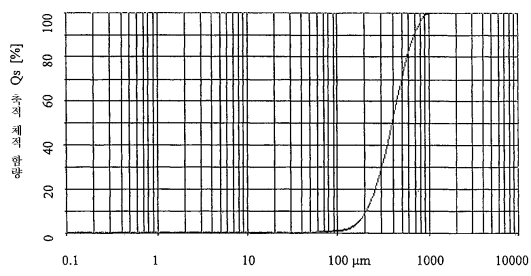
도면3



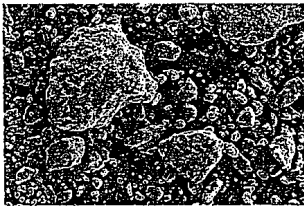
도면4



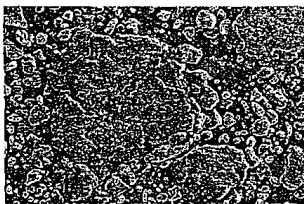
도면5



도면6a



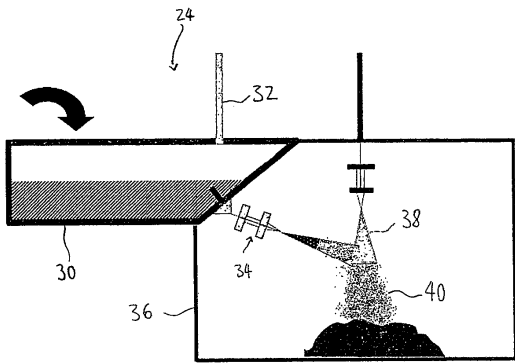
도면6b



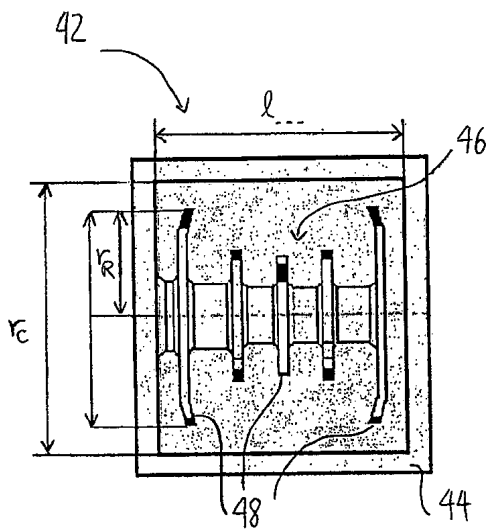
도면6c



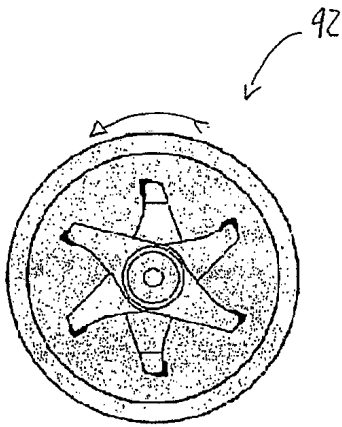
도면7



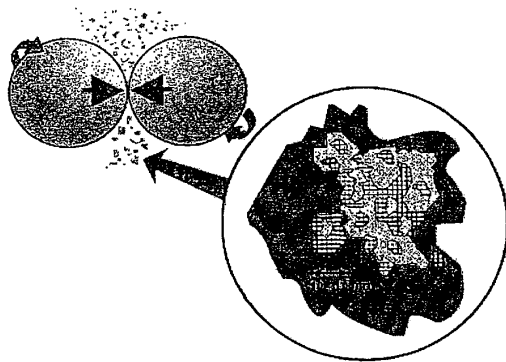
도면8a



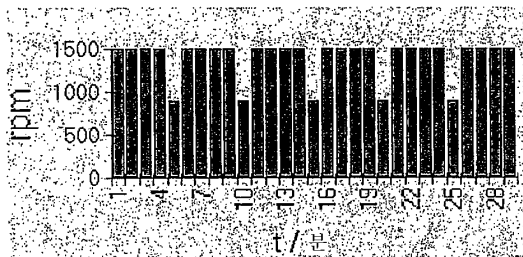
도면8b



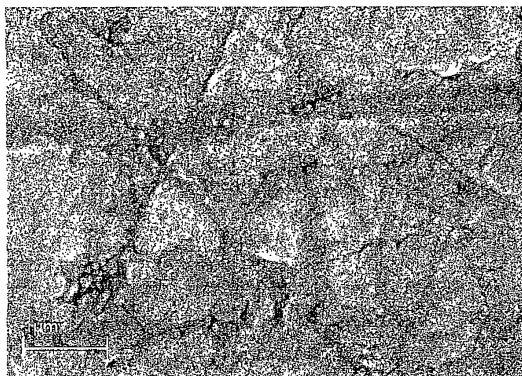
도면9



도면10



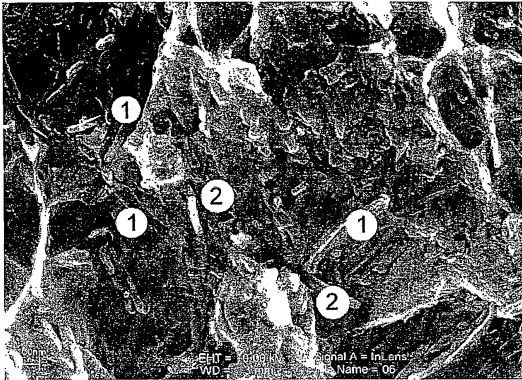
도면11a



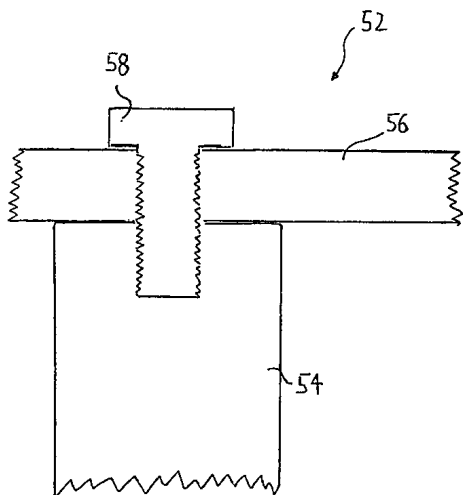
도면11b



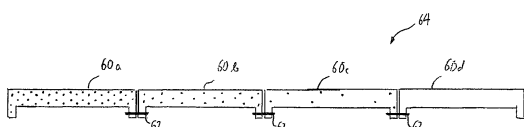
도면12



도면13



도면14



도면15

