(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0061952
(43) 공개일자 2016년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 15/04 (2006.01) *B32B 15/20* (2006.01)
B32B 38/00 (2006.01) *B32B 5/16* (2006.01)
B32B 5/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 15/04 (2013.01)
B32B 15/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0062972(분할)
(22) 출원일자 2016년05월23일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2014-0104356
원출원일자 2014년08월12일
심사청구일자 2014년08월12일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교)
(72) 발명자
권한상
부산광역시 남구 유엔로 79 (대연동)
김승진
부산광역시 서구 감천로 271 (암남동)
(74) 대리인
이성수

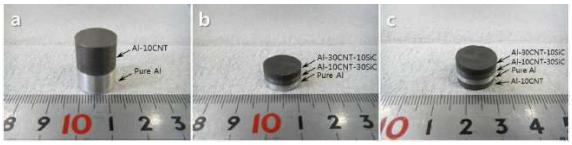
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 알루미늄 층과, 알루미늄 및 탄소 나노튜브를 함유하고, 나노 SiC를 함유하거나 함유하지 않는 층 1개 이상을 포함하며, 상기 알루미늄 및 탄소 나노튜브를 함유하고, 나노 SiC를 함유하거나 함유하지 않는 층은 알루미늄 층의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 적층되어 있고, 각 층 내에서 알루미늄과 탄소 나노튜브는 서로 균일하게 분산되어 있는 것을 특징으로 하는, 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
B32B 38/0008 (2013.01)
B32B 5/16 (2013.01)
B32B 5/30 (2013.01)
B32B 2310/14 (2013.01)
B32B 2311/24 (2013.01)
B32B 2313/04 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

알루미늄 층; 및

알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층 1개 이상

을 포함하는 적층 소결체로서,

상기 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층은 알루미늄 층의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 각각 1개 이상 적층되어 있고, 각 층 내에서 알루미늄과 탄소 나노튜브는 서로 균일하게 분산되어 있는 것을 특징으로 하는,

이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

알루미늄 층; 및

알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층 1개 이상으로 이루어지고,

상기 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층은 알루미늄 층의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 1개 이상 적층되어 있는 것인 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층의 탄소 나노튜브 함량은 해당 층의 전체 부피를 기준으로 0.5~50 vol.% 범위인 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층은 알루미늄 50~99.5 vol.%, 탄소 나노튜브 0.5~50 vol.% 및 나노 SiC 30 vol.% 이하 (0은 제외한다) 범위로 함유하는 것인 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서,

알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층이 2개 이상 적층되어 있고, 상기 2개 이상의 층들은 알루미늄 층에서 멀어짐에 따라 탄소 나노튜브 함량이 증가하거나 감소하는 순서로 적층되는 것인 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료.

청구항 6

알루미늄 분말 층과, 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC 입자가 균일하게 분산된 복합 분말 층 중에서 2개 이상의 층을 선택하여 최종적으로 얻어지는 적층 소결체의 적층 순서에 따라 적층하고, 400 내지 600℃의 온도와 30 내지 100 MPa의 압력 조건에서 방전 플라즈마 소결하여 적층 소결체를 형성시키는 것을 포함하는, 제5항에 따른 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료의 제조 방법.

청구항 7

알루미늄 분말 층, 알루미늄과 탄소 나노튜브의 복합 분말 층, 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC 입자가 균일하게 분산된 복합 분말 층 중에서 2개 이상의 층을 선택하여 최종적으로 얻어지는 적층 소결체의 적층 순서에 따라 적층하고, 400 내지 600℃의 온도와 30 내지 100 MPa의 압력 조건에서 방전 플라즈마 소결하여 적층 소결체를 형성시키는 것을 포함하는, 제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 따른 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 경사 기능 재료(Functionally Graded Materials)는 재료의 용도와 요구 특성에 따라 재료의 표면에서 중심부를 향하여 재료의 조성이나 조직 분포를 연속적으로 변화시킨 재료를 말한다. 1980년 초 일본에서 제안된 경사 기능 재료는 표면에서 이면으로 가면서 내부 조직이나 미세 조직이 농도 경사를 갖고 분포되어 있는 것이 특징이다. 최초의 경사 기능 재료는 우주 왕복선의 금속-세라믹계 초내열 복합 재료이었다.

[0004] 최근 첨단 산업의 발전에 따라 온도 구배, 응력 구배, 압력 구배 등 각종 산업 분야에서 경사를 이루는 분위기에서 사용하는 재료가 증가하고 있어서 이러한 환경에서 내구성을 갖는 경사 기능 재료의 개발이 요구되고 있다. 용도가 다양할 것으로 예측되는 대표적인 산업 분야는 우주 항공, 원자로 외벽, 경량 방탄 등으로서, 재료의 경사 기능화가 요구되고 있다.

[0005] 조성이나 조직을 연속적으로 변화시키는 것은 매우 어렵기 때문에 경사 기능 재료의 제조법으로는 특성이 다른 재료를 복수 층으로 조합하는 방법이 많이 이용된다. 이러한 방법의 예로는 분말 소결법, 슬러리 적층법, 용사법, 증착법 등이 있다.금속과 세라믹을 이용한 복합 재료를 중심으로 하여 많은 개발이 이루어지고 있다.

[0006] 탄소 나노튜브(CNT)는 1991년에 발견된 이후, 우수한 물리적/화학적 특성 때문에 많은 관심을 받아왔으나, CNT 강화 소재를 이용한 산업용 부품 생산은 제조 공정상의 어려움, CNT와 모재 사이의 계면 특성 및 CNT 분산 등의 어려움에 기인하여 아직 실현되지 않고 있다.

[0007] 본 발명의 발명자는 최근 Al 분말에 CNT를 효과적으로 분산하기 위해 nSiC를 볼밀링 공정 중에 분산제로 사용하는 방법을 제안하였으며, 이 방법에 의하면 거의 구형인 nSiC가 선형의 뭉쳐진 CNT를 Al 메트릭스 내에 쉽게 분산시킬 수 있었다(대한민국 특허 제1418983호).

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 특허출원 제2007-0138890호 (발명의 명칭: 경사 기능성 층상구조의 금속기지 복합 재료의 예비성형체 제조방법)

(특허문헌 0002) 대한민국 특허출원 제2012-7017036 (발명의 명칭: 탄소 나노튜브 주입된 섬유 물질을 포함하는

금속 매트릭스 복합재 물질 및 그 제조방법)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 알루미늄 층과, 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층을 포함하여, 알루미늄이 탄소 나노튜브 및 나노 SiC에 의해 강화되어 있고, 나노 SiC가 분산 효과에 의해 탄소 나노튜브와 알루미늄이 균일하게 분산되어 있으며, 상기 층들은 탄소 나노튜브의 함량이 농도 구배를 갖도록 복수 층으로 적층되어 있어, 탄소 나노튜브 강화 소재를 이용한 산업용 부품 생산에 사용할 수 있는 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 본 발명의 목적은 알루미늄 층과, 알루미늄 및 탄소 나노튜브를 함유하고, 나노 SiC를 함유하거나 함유하지 않는 층 1개 이상을 포함하며,

[0013] 상기 알루미늄 및 탄소 나노튜브를 함유하고, 나노 SiC를 함유하거나 함유하지 않는 층은 알루미늄 층의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 적층되어 있고, 각 층 내에서 알루미늄과 탄소 나노튜브는 서로 균일하게 분산되어 있는 것을 특징으로 하는,

[0014] 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료를 제공하는 것에 의해 달성된다.

[0015] 또한 본 발명의 목적은 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층이 2개 이상 적층되어 있고, 상기 2개 이상의 층들은 알루미늄 층에서 멀어짐에 따라 탄소 나노튜브 함량이 증가하거나 감소하는 순서로 적층되는 것인 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료를 제공하는 것에 의해 달성된다.

[0016] 또한 본 발명의 목적은 알루미늄 분말, 알루미늄과 탄소 나노튜브의 복합 분말, 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC 입자가 균일하게 분산된 복합 분말을 소정의 순서로 적층하고, 소결하는 것을 포함하는, 상기 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료의 제조 방법에 의해 달성된다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따라 탄소 나노튜브 및 나노 SiC의 이중 나노입자로 강화된 알루미늄 경사 기능 재료 및 그 제조방법이 제공되었다.

[0019] 본 발명에서는 볼밀링과 방전 플라즈마 소결 공정을 통해 치밀한 조직의 경사 기능 재료의 제작이 가능하였다. 나노 SiC를 분산제로 첨가함으로써 Al 입자에 탄소 나노튜브가 더욱 잘 분산되었으며, 각 경사 기능 층은 심각한 결함이나 기공이 발견되지 않는 단단한 결합 구조를 갖는 것으로 확인되었다. 나노 크기의 알루미늄 카바이드가 탄소 나노튜브 층에서 발견되었지만, 제한된 영역에 적은 양의 분포로 인해 X선 회절분석으로는 검출되지 않았다. 일부 형성된 알루미늄 카바이드는 알루미늄 매트릭스와 입계에 걸쳐 매립되었다. 이러한 나노-타이로드 구조의 알루미늄 카바이드는 재료의 응력 전달 효과를 유도하여 강화 능력을 증대시켰다.

[0020] 경사 기능 층의 비커스 경도는 경사층의 조성에 따라 차이를 나타내며, 나노 SiC의 함유량이 높은 층의 경우 순수한 알루미늄의 비해 4배 정도 높은 최대 경도를 보였다.

[0021] 라만 분석을 통해 CNT는 볼밀링 공정에서 강화 및 윤활제로서 모두 작용하였음이 확인되었다. 이러한 경사 기능 재료는 이중 나노입자 강화 알루미늄 복합체에 국한되지 않고, 고분자, 세라믹, 금속 기지 재료 등을 기반으로 한 복합 재료에도 응용이 가능할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 사용된 원료 알루미늄 (a), 나노 SiC (b) 및 평균 직경 20 nm CNT (c) 및 평균 직경 100 nm

CNT (d) 입자의 FE-SEM 사진이다.

도 2는 CNT와 나노 SiC의 함량에 따른 복합 분말의 FE-SEM 사진이다. (a-c: Al-10 vol.% CNT, d-f: Al-10 vol.% CNT-30 vol.% nSiC, g-i: Al-30 vol.% CNT-10 vol.% nSiC)

도 3은 이중 나노입자 강화 알루미늄 복합 분말을 적층하여 만든 경사 기능 재료의 사진이다. (a: 순수 Al 층 위에 Al-10% CNT 복합 재료 적층, b: 순수 Al 층, Al-10% CNT-30% SiC 복합 재료 층, Al-30% CNT-10% SiC 복합 재료 층의 순으로 적층, c: Al-10% CNT 복합 재료 층, 순수 Al 층, Al-10% CNT-30% SiC 복합 재료 층, Al-30% CNT-10% SiC 복합 재료 층의 순으로 적층)

도 4는 알루미늄과 이중 나노입자 강화 알루미늄 복합 분말의 각 층 및 층간 계면의 단면에 대한 FE-SEM 사진이다.

도 5는 알루미늄과 알루미늄-CNT 복합 재료 계면의 TEM 사진이다.

도 6은 이중 나노입자 강화 알루미늄 복합 분말의 CNT와 나노 SiC의 함량 (Al-10 vol.% CNT-30 vol.% nSiC, 및 Al-30 vol.% CNT-10 vol.% nSiC)에 따른 소결 후 복합 재료 계면의 TEM 사진이다.

도 7은 순수 CNT와 본 발명의 실시예에 따른 경사 기능 재료의 라만 스펙트럼이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 경사 기능 재료의 X선 회절 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 알루미늄 층과, 알루미늄 및 탄소 나노튜브를 함유하고, 나노 SiC를 함유하거나 함유하지 않는 층 1개 이상을 포함하며,

[0025] 상기 알루미늄 및 탄소 나노튜브를 함유하고, 나노 SiC를 함유하거나 함유하지 않는 층은 알루미늄 층의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 적층되어 있고, 각 층 내에서 알루미늄과 탄소 나노튜브는 서로 균일하게 분산되어 있는 것을 특징으로 하는,

[0026] 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료에 관한 것이다.

[0027] 본 발명에 있어서, "이중 나노입자"는 탄소 나노튜브와 나노 SiC라는 2종의 나노 입자를 의미한다.

[0028] 본 발명에 있어서, "경사 기능"은 알루미늄 층과, 알루미늄 및 탄소 나노튜브를 함유하고, 나노 SiC를 함유하거나 함유하지 않는 층이 1개 이상 적층될 때, 하나의 층 내에서는 탄소 나노튜브 함량이 균일하지만, 각 층들 사이에서는 탄소 나노튜브의 함량이 증가하거나 감소하는 농도 구배를 갖도록 적층되어 있어서 전체적으로 재료가 경사 기능을 갖는다는 의미이다.

[0029] 본 발명에 있어서 알루미늄 층은 "순수 Al"으로 표현되기도 한다. 따라서 "순수 Al"은 경사 기능 재료에 포함된 층이 알루미늄만으로 이루어진 것을 나타내는 것이지, 100% 순도를 갖는 알루미늄을 의미하는 것은 아니다.

[0030] 본 발명의 한 가지 구체례에 있어서, 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료는 알루미늄 층과, 알루미늄 및 탄소 나노튜브를 함유하는 층을 포함한다.

[0031] 본 발명의 다른 한 가지 구체례에 있어서, 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료는 알루미늄 층, 알루미늄 및 탄소 나노튜브를 함유하는 층, 및 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층을 포함한다.

[0032] 본 발명의 다른 한 가지 구체례에 있어서, 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료는 알루미늄 층, 알루미늄 및 탄소 나노튜브를 함유하는 층, 및 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층의 순서로 적층되어 있는 것일 수 있다.

[0033] 본 발명의 다른 한 가지 구체례에 있어서, 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료는 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층, 알루미늄 층, 알루미늄 및 탄소 나노튜브를 함유하는 층, 및 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층의 순서로 적층되어 있는 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 다른 한 가지 구체례에 있어서, 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료는 알루미늄 및 탄소 나노튜브를 함유하는 층, 알루미늄 층, 및 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층 1개 이상이 순서대로 적층되어 있는 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 다른 한 가지 구체례에 있어서, 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료는 알루미늄 층과, 알루

미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층 1개 이상을 포함하고, 상기 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층은 알루미늄 층의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 1개 이상 적층되어 있는 것일 수 있다.

[0036] 본 발명의 한 가지 구체례에 따른 이중 나노 입자 강화 경사 기능 복합 재료에 있어서, 탄소 나노튜브를 함유하는 층의 탄소 나노튜브 함량은 해당 층의 전체 부피를 기준으로 0.5~50 vol.% 범위를 가질 수 있다.

[0037] 본 발명의 다른 한 가지 구체례에 따른 이중 나노 입자 강화 경사 기능 복합 재료에 있어서, 알루미늄 및 탄소 나노튜브를 함유하고, 나노 SiC를 함유하거나 함유하지 않는 층은 알루미늄 50~99.5 vol.%, 탄소 나노튜브 0.5~50 vol.% 및 나노 SiC 0~30 vol.% 범위로 함유하는 것일 수 있다.

[0038] 본 발명에 있어서, 이중 나노 입자 강화 경사 기능 복합 재료가 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC를 함유하는 층을 2개 이상 포함하는 경우, 상기 2개 이상의 층들은 알루미늄 층에서 멀어짐에 따라 탄소 나노튜브 함량이 증가하거나 감소하는 순서로 적층되는 것일 수 있다.

[0039] 또한 본 발명은 알루미늄 분말, 알루미늄과 탄소 나노튜브의 복합 분말, 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 나노 SiC 입자가 균일하게 분산된 복합 분말을 적층하고, 소결하는 것을 포함하는, 이중 나노 입자 강화 경사 기능 복합 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

[0040] 본 발명의 실시예에서는 평균 직경이 20 nm 및 100 nm이고, 길이가 10 μm 및 20 μm 인 것을 사용하였으나, 이는 본 발명의 한 가지 실시예에 따른 것일 뿐이며, 시판되는 어떤 크기의 탄소 나노 튜브를 사용해도 무방하다.

[0041] 또한, 본 발명의 실시예에서는 알루미늄 분말 입자 크기가 63 μm 이하로 미분화하여 사용하였으나, 분말 형태의 알루미늄이면 어떤 것이라고 사용 가능하다.

[0042] 본 발명에서는 나노 크기의 실리콘 카바이드 분말을 사용한다. 나노 실리콘 카바이드(이하 "nSiC"라 지칭하기도 함)는 인장 강도가 높고 날카로우며 일정한 도전성과 도열성을 갖고 있으며, 경도 및 내화성이 높고, 열충격에 강화며, 고온 성질과 화학적 안정성이 우수하여 연마재나 내화재로서 사용되는 물질이다. 본 발명에 있어서 nSiC는 평균 입자 크기가 10 내지 50 nm 범위인 것이 바람직하고, 20 내지 30 nm 범위인 것이 가장 바람직하다. SiC 분말의 크기가 작을수록 분산 효과가 우수하지만, 수 nm 크기인 경우에는 표면적의 증대로 인서 입자간 응집이 발생하여 바람직하지 않다.

[0043] 본 발명에 있어서, 이중 나노 입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료의 두께는 재료의 용도에 따라 최소 수 센티미터에서 수 미터의 범위일 수 있다. 예컨대, 본 발명에 따른 경사 기능 재료가 방호벽으로 사용되는 경우에는 총 두께가 수 미터가 될 수도 있다. 층 수 및 각 층의 두께 역시 재료가 사용되는 분야의 필요에 따라 조절될 수 있다.

[0044] 본 발명에 따른 이중 나노입자 강화 알루미늄 경사 기능 재료는 다음과 같은 방법으로 제조할 수 있다.

[0045] 우선 알루미늄(Al) 분말, 탄소 나노튜브 및 nSiC를 혼합하고 밀링, 바람직하게는 유성밀로 밀링하여 복합 분말을 얻는다. 200~500r/min으로, 불활성 분위기, 예를 들면, 질소 또는 아르곤 분위기 하에서, 볼과 분말을 5~15:1 비율로 하여 0.5~20시간 동안 밀링하여 알루미늄, 탄소 나노튜브 및 nSiC가 서로 균일하게 분산된 복합 분말을 얻는다. 공정 제어제로서 헥탄, 헥산 및 알코올로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 유기 용제를 분말의 총 중량에 대해 0 내지 30 wt%의 양으로 사용할 수 있다.

[0046] nSiC는 강도가 높고 고온 성질과 화학적 안정성이 우수한 것으로 알려져 있다. nSiC가 첨가된 Al-CNT 복합 분말은 CNT에 의한 강화 효과 뿐 아니라, 균질 분산된 nSiC 입자에 의한 미세 입자 강화 및 분산 효과를 동시에 얻을 수 있어서 기계적 특성 향상이 가능하다. 따라서 본 발명에서는 Al-CNT-nSiC의 혼합 비율을 선택하여 복합 분말을 제조하고, 경사 기능을 나타낼 수 있는 다층 구조로 적층함으로써 복합 재료가 사용되는 분야에 맞는 특성을 나타내도록 할 수 있다.

[0048] *본 발명에서는 상기와 같은 공정으로 알루미늄-탄소 나노튜브-나노 SiC (Al-CNT-nSiC) 복합 분말을 얻고, 순수한 알루미늄 분말과 원하는 비율의 Al-CNT-nSiC 복합 분말을 선택하여 복합 재료의 용도에 따라 농도 구배, 층 두께 및 층수를 조절하여 적층하고 소결하여 경사 기능 재료를 얻을 수 있다.

[0050] *소결에는 방전 플라즈마 소결 또는 열간 가압 소결 장치를 사용할 수 있지만, 동일한 목적을 달성할 수 있는

한 어떠한 소결 장치를 사용해도 무방하다. 단시간 내에 정밀하게 소결하는 것이 필요한 경우 방전 플라즈마 소결장치를 이용하는 것이 바람직하다. 소결 온도는 400~600℃, 압력은 30~100 MPa가 적당하다.

[0052] 실시예

[0053] 이하에서는 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나 실시예는 본 발명의 예시로서, 본 발명을 실시예의 범위로 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0054] 1. 재료

[0055] 두 가지 타입의 다중 벽 탄소 나노튜브(직경 20 nm, 길이 10 μm와 직경 100 nm, 길이 20 μm), 가스 아토마이징(gas-atomizing) 알루미늄 분말(ECKA 과립(granules), 순도 99.5%, 입자 크기 63 μm 이하)과 나노 실리콘 카바이드를 출발 물질로 사용하였다.

[0056] 나노 실리콘 카바이드 입자는 유도 결합 플라즈마에 의해 20-30 nm의 평균 입자 크기로 제조하여 사용하였다.

[0058] 2. 분산

[0059] Al 분말, 탄소 나노튜브(100 nm) 및 나노 실리콘 카바이드를 유성밀로 3시간, 360r/min 아르곤 분위기에서 Ø10 mm 볼과 분말의 비율을 10:1로 사용하고, 공정제어제로서 분말의 총 중량에 대해 헵탄 20 중량%를 사용하였다.

[0060] Al-10 vol.% CNT-30 vol.% nSiC와, Al-30 vol.% CNT-10 vol.% nSiC의 조성으로 복합 분말을 준비하였다.

[0061] 복합 분말을 아르곤 가스가 주입된 글러브 박스 내에서 안정화시킨 다음, 15 mm 직경의 다이에 Al-10 vol.% CNT, 순수 Al, Al-10 vol.% CNT-30 vol.% nSiC, Al-30 vol.% CNT-10 vol.% nSiC의 순서로 적층하여 방전 플라즈마 소결 장치로 소결하였다.

[0062] 소결은 최고 600℃에서 유지 시간 20분, 승온은 분당 40℃, 압력은 50 MPa의 조건에서 이루어졌다. 경사 기능 복합 재료는 직경 15 mm, 두께는 적층 수에 따라 약 10~20 mm이었다.

[0063] 아르키메데스의 원리로 ISO 규격에 따라 경사 기능 복합체의 밀도를 측정하였다. 또한, EN ISO 규격에 따라 하중 20, 0.02 kg으로 15초의 조건에서 마이크로 비커스 경도를 측정하였다. 샘플 당 최소 5회씩 측정하였다.

[0064] 복합 재료의 미세 구조를 고 해상도 콜드 필드 방사 주사 전자 현미경 분석 (Hitachi, HRCFE-SEM S-4800) 및 고해상도 투과 전자 현미경 분석 (HR-TEM, Hitachi, Japan)으로 선택 영역 회절 패턴 (selected-area diffraction patterns, SADP)을 관찰하였다.

[0065] Cu-$K\alpha$ 방사선원 (λ = 0.15148 nm, 35 kV 및 40 mA)을 갖는 X'Pert Pro 회절계 (PANAlytical)를 이용하여 20° ~ 80° 의 2Θ 범위에서 선형 검출기 (X'Celerator)를 이용하여 X-선 회절(XRD) 패턴을 측정하였다. 스텝 크기는 0.02°, 스캔 속도는 0.05°/s이었다. Scherrer 방정식으로 결정립 크기를 계산하였다. CNT 내의 결함(disorder)을 평가하기 위해 파장 633 nm의 적색 He-Ne 이온 레이저 (Leica)로 파만 분광 분석을 실시하였다.

[0066] 원료 Al 입자의 FE-SEM 사진은 불규칙한 형상이며, 다양한 크기 분포를 보여준다(도 1(a)). nSiC 분산제는 1에 가까운 종횡비와 전체적으로 구형의 형태를 보여준다(도 1(b)). 도 1(c)에서 보는 것과 같이 평균 직경이 20 nm인 CNT는 극심하게 응집되며, 다중 벽의 한쪽 면의 두께가 약 2 nm이었다. 다수의 CNT의 표면은 무정형의 불순물 (도 1(c)의 검정색 화살표)로 덮여 있었다. 도 1(d)에서 보는 것과 같이, 평균 직경 100 nm의 CNT는 고도로 결정성이고, 다양한 크기를 갖는 두꺼운 벽 구조를 가졌으나, 일부는 무질서한 영역 (검정색 화살표)을 보여주었다.

[0067] 도 2에 나타낸 것과 같이, 볼밀링한 복합 분말은 다양한 입자 크기 분포를 나타내었다. 미세하게 밀링된 입자의 재응집으로 일부 Al 조립자가 생성되었다(도 2(a) 및 (b)). 전체적으로 볼밀링 후에 Al과 10 vol.% CNT (평균 직경 20 nm)를 함유하는 혼합 분말 내에서 CNT 입자를 관찰하는 것은 매우 어려웠으나, 도 2(c)의 흰색 화살표에서 보는 것과 같이 절단 및 포획된 약간의 CNT가 Al 입자 위에서 관찰되었다.

[0068] Al-10 vol.% CNT-30 vol.% nSiC 복합 분말의 경우, 도 2(d), (e) 및 (f) (흰색 화살표)에서 보는 것과 같이, Al 입자는 볼 밀링 후에 더 미세해졌고, CNT (평균 직경 100 nm)는 nSiC 분산제와 함께 Al 입자에 잘 분산되었

다. CNT만 첨가된 복합 분말에 비해 밀링 에너지와 윤활 효과가 높은 것으로 추정된다.

[0069] 도 2(g)에서 보는 것과 같이, 순수 Al 입자, Al-10 vol.% CNT, 및 30 vol.% nSiC를 갖는 Al-10 vol.% CNT 복합 분말과 비교할 때, CNT의 함량이 높거나 낮고 nSiC가 첨가된 복합 분말의 경우에 다수의 큰 Al 입자가 관찰되었다.

[0070] 탄소 동소체는 종종 윤활제(고체, 액체, 페이스트)로 사용되며, 탄소 나노튜브는 탄소 동소체 중의 하나이다. 이러한 이유로 윤활 효과가 증가될 수 있고, 탄소 나노튜브 첨가량의 증가에 따라 양질의 미립자가 생성될 수 있다. 그러나 많은 양의 탄소 나노튜브를 첨가하면 미립자 생성의 예상과 달리 소량을 첨가 할 때 보다 입자 크기가 크다. 이러한 현상은 볼 밀링 공정 동안 생성된 미세 입자의 재응집으로 인한 것이며, 이는 탄소 나노튜브에 의한 윤활 효과가 또한 미립자 형성의 효율적인 공정 제어제로 작용한다는 것을 의미한다. 그러므로 볼 밀링 공정에서 탄소 나노튜브의 윤활 효과는 주의 깊게 제어되어야 한다.

[0071] 대부분의 알루미늄 입자는 잘 분산된 탄소 나노튜브로 둘러싸여 있고 탄소 나노튜브들의 형태는 잘 유지되어 매우 쉽게 관찰되었다(도 2h, 2i). 또한, 탄소 나노튜브들은 nSiC의 첨가량에 관계없이 잘 분산되었다.

[0072] 표 1에 나타낸 조성과 상관없이 복합 분말은 방전 플라즈마 소결 공정 후 치밀하게 소결되었다. 표 1은 순수한 알루미늄 소결체와, 본 발명에 따른 Al-CNT-nSiC 경사 기능 복합 재료의 물성을 나타낸다.

표 1

[0074]

시료	밀도 (g/㎤)±0.01		비커스 경도 (HV20)±1,2	라만 스펙트럼 I_D/I_G 비
	이론값	실험값		
순수 Al 벌크	2.70	2,70	42.1	-
Al-10 vol.%CNT	2.63	2.63	102.0	1.19 (원료 20 nm CNT: 1.18)
Al-10 vol.%CNT-30 vol.%nSiC	2.78	2.78	154.3	0.94 (원료 100 nm CNT: 0.23)
Al-30 vol.%CNT-10 vol.%nSiC	2.54	2.54	132.6	0.41

[0075] 표 1에서 보는 것과 같이, 복합 재료의 비커스 경도 값이 순수 Al에 비해 거의 4배까지 높아짐을 알 수 있다.

[0076] 30%의 nSiC가 첨가된 시편이 가장 높은 경도 값을 나타낸다. 이는 CNT와 nSiC 중 경도 향상에 nSiC가 더 큰 영향을 준다는 것을 나타내며, 이는 nSiC가 분산매질의 역할 뿐만 아니라 경도에도 중요한 역할을 한다는 것을 보여준다.

[0077] 도 3은 이중 입자 강화 복합 분말을 다양한 층으로 적층하여 만든 경사 기능 재료의 사진이다. 볼 밀링 처리된 복합 분말로 2, 3, 4층의 경사 기능 재료를 제작하였다. 경사 기능 복합 재료에서 어떠한 미세 기공은 발견되지 않는다. 본 발명에서 제안된 방법으로 다양한 조성 및 층수의 경사 기능 재료의 설계와 제작이 가능하다. 또한 경사 기능 층의 구성 물질들은 알루미늄 기반에 한정되지 않고, 다른 금속 소재를 기반으로 역시 응용될 수 있다.

[0078] 도 4(a-c)에서 보는 것과 같이, 조성에 관계없이 경사 기능 층의 계면은 단단하게 결합되어 있다. 각각의 층은 다른 미세 구조를 보였다 (도 4 (d-g)). 경사 기능 층의 표면의 일부 영역에서 몇 개의 검은 점이 발견되나 이것은 기공이 아니다. 이것은 화학적 에칭 이전에는 발견되지 않았으나 에칭 작업 이후에서 나타난 점을 미루어 볼 때 에칭에 의해 만들어진 것으로 보인다. 표 1에서 에칭 처리 전에 측정된 밀도 측정값 또한 이것을 뒷받침한다.

[0079] 경사 기능 층은 빛의 굴절 차이 때문에 다른 색으로 보인다. 이중 입자 강화 경사 기능 층은 도 4의 b 및 c에서와 같이 압력에 수직 방향으로부터 미세 조직이 정렬되어 있다. 이 정렬된 미세 조직은 높은 종횡비의 탄소 나노튜브 복합 분말에서도 같은 형태를 나타내었다.

[0080] 일부 영역에서 관찰된 소수의 굵은 SiC 입자는 nSiC의 생산에 사용된 전구체에 의한 것이다. 경사 기능 층의 계면간의 결합이 잘 이루어져 있으며, 심각한 미세 균열이나 기공은 없다. 이로써 방전 플라즈마 소결법이 벌크한

경사 기능 층의 제작을 위한 공정으로 적합하다 것을 알 수 있다.

[0081] 경사 기능 층의 나노 영역의 기공과 결합 상태를 관찰하기 위해 TEM으로 분석하였다. 도 5는 Al과 Al-10 vol.%CNT 계면에서 나노 크랙 없이 단단하게 결합된 다른 미세 조직을 분명하게 보여 준다. 그러나 몇 개의 기공이 Al과 Al-10vol.%CNT 계면에서 관찰 되었다(도 5(c) 및 (d)). 이러한 기공들은 이온 밀링된 영역에서 일반적인 이온 밀링의 형태로 관찰되므로, 샘플을 준비하는 동안 이온 밀링에 의해 만들어 진 것으로 보인다(도 5(c) 및 (d)). Al과 Al-10 vol.% 사이의 표면의 대부분은 매우 얇고, 잘 결합된 비정질의 Al 산화막으로 뒤덮여 있다(도 5(e)).

[0082] Al-10 vol.% CNT 기지에는 Al 기지에 잘 분산된 CNT 뿐만 아니라 분해되지 않은 CNT나 부서진 CNT들이 있음이 관찰되었다. 도 5(f)에서 일부 알루미늄 카바이드(Al_4C_3)는 CNT와 유사한 크기로 관찰되었다.

[0083] 볼밀 공정 후 분말은 매우 불안정적인 에너지 상태(높은 재반응 잠재 에너지를 가짐)로 있기 때문에 이는 방전 플라즈마 소결 공정에서 형성된 것으로 보인다. 방전 플라즈마 공정 온도는 알루미늄과 일부 무질서한 탄소 나노튜브 사이에서 재반응이 일어나기에 충분한 구동력이 제공되기 때문에 나노 사이즈의 Al_4C_3이 생성되었다. 일반적으로 Al_4C_3은 구조적인 재료에서는 취성과 흡습성 때문에 바람직하지 않은 화합물로 여겨진다. 그러나 소량의 나노 사이즈의 Al_4C_3가 일관되게 잘 분산된 상태로 있다면, 이는 Al 기지와 강화제 사이에 화학적으로 결합된 계면을 통해 응력을 전달할 수 있다. 카바이드를 통한 응력 전달은 이미 다른 연구자의 결과로도 설명될 수 있지만 아직은 조심스럽게 증명되어야 한다.

[0084] Al과 Al-10 vol.% CNT-30 vol.% nSiC 사이의 계면은 Al과 Al-10 vol.% CNT 사이의 계면과 유사한 거동을 보이며, 이중 입자 강화층 사이 계면에서는 특히 더 흥미로운 미세 조직이 보인다. 각층의 경계면이 마치 하나의 물질로 인식되는 것같이 완벽한 결합을 이루고 있어 계면을 구분하기가 어렵다(도 6(a)).

[0085] 도 6(a)의 계면 가장자리 부분은 일반적인 이온 밀링된 패턴이 나타나며, 이는 강한 계면 결합이나 유사 성질을 증명해 준다. 일부 생성된 나노 사이즈의 Al_4C_3는 Al 입자에서 관찰된다(도 6(b)). 또한 Al_4C_3은 Al 기지와 연결된 각각의 경계면에 박혀 있다(도 6(c)). Al_4C_3의 나노 타이로드 구조는 기지와 강화제 사이에서 응력 전달을 보이며, 이에 대한 연구를 수행했다. CNT와 nSiC 혼합물은 벌크 물질의 조성에 관계없이 Al 입자 사이에 위치하고 있으나 약간의 nSiC 구역에서는 경계면에서 나노미터 분산이 관찰되었다(도 6(d) 및 (e)). 도 6(e)의 흰색 점선의 경계 지역은 Al 입자의 일부 표면에 100-200 ㎚인 두께의 nSiC에 의해 덮여 있음을 보여준다. nSiC가 잠재적인 반응성을 감소시켜 무질서한 CNT와 Al 입자 사이에서 직접적인 접촉을 보호하는 중요한 역할을 수행하여 높은 카본 환경(10 and 30 vol.% CNT)임에도 불구하고 소량의 Al_4C_3만 관찰되는 이유를 알 수 있게 되었다. 소결체에서도 복합 분말과 같이 CNT의 대부분의 경계면들에서 nSiC 입자는 잘 분산되어 있다. 도 6(f)에서는 검정색 화살표는 Al 기지에서 일부 변형되었거나 온전한 형태의 탄소 나노튜브를 관찰하여 표시하였다. 그러나, 이중 나노입자로 강화된 층의 사이에서 주로 ① Al-nSiC와 CNT가 혼합된 Al, ② Al-nSiC-Al, ③ Al-nSiC-nSiC와 CNT가 혼합된 Al이 나타난다.

[0086] 경사 기능 복합체의 각 층과 CNT의 결함에 의한 D 밴드와 그라파이트 피크인 G 밴드를 라만 분광기로 분석하였다. 100 ㎚의 CNT는 20 ㎚의 CNT에 비해 낮은 결함 피크의 세기를 보였다(도 7(a) 및 (b)). 일반적으로 G 피크는 모든 흑연 재료에서 나타나며, D 피크는 결함 있는 CNT 또는 흑연에서 쉽게 관찰 된다. 또한 D의 강도(ID) / G의 강도(IG) 비율이 CNT의 품질을 직접 측정하는 척도로 보편적으로 사용된다. 평균 직경 100 ㎚, 20 ㎚ CNT의 ID/IG 비는 표 1에 보이는 것과 같이 각각 0.23 및 1.18이었다. 이는 100 ㎚의 평균 직경 CNT가 20 ㎚의 CNT보다 더 나은 품질이라는 것을 나타냈다.

[0087] 경사 기능 층 복합체의 라만 분석 결과는 다량의 nSiC가 함유된 Al-10 vol.% CNT-30 vol.% nSiC을 제외 하고는 순수 CNT와 유사한 패턴을 가진다는 것을 보여준다(도 7(d)). 이는 두 가지 이유로써 설명된다. 첫째, nSiC의 높은 강도는 볼밀링 공정에서 상대적으로 효율적인 충돌 에너지를 탄소 나노튜브에 전달하게 되므로 nSiC 함유량에 따라 탄소 나노튜브의 흑연 영역의 파괴와 비정질 탄소 불순물의 생성에 차이를 보이게 된다. 따라서 nSiC가 많이 함유된 샘플에서 낮은 G 피크가 관찰되는 것이다(도 7(d)). 두 번째 가능성은 다량의 nSiC 함유한 만큼 탄소 나노튜브가 적게 첨가되어 라만분광분석에서 탄소 나노튜브의 G 피크가 상대적으로 낮게 나타날 수 있다.

[0088] 표 1에서 ID/IG 비율이 같은 결과를 뒷받침하며 이는 전술한 바와 같이 두 가지의 복합적인 영향에 의한 것이라 생각된다. 30 vol.% CNT 샘플의 ID/IG 비율은 10 vol.% CNT 와 비교 했을 때 두 배 낮은 값을 보였다(표 1). Al-10 vol.% CNT 샘플의 G 피크는 높은 잔류 응력으로 약간 이동했다(도 7(c)). ID/IG 비의 결과를 보면, 실험

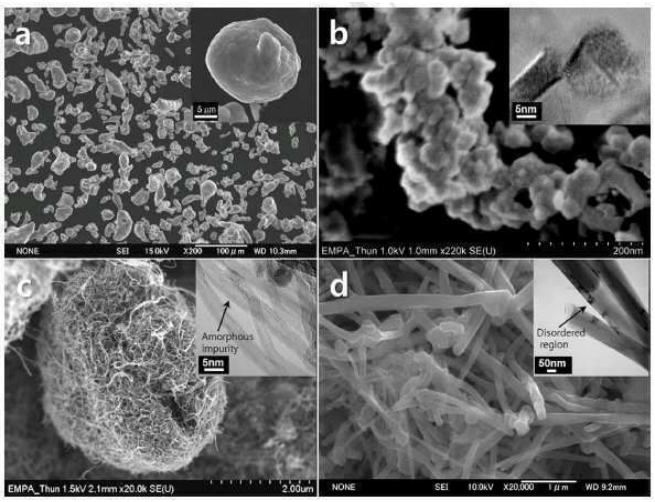
한 밀링 조건에서 20 nm 탄소 나노튜브에서는 결함의 정도는 심각하게 영향을 끼치지 않았지만 평균 직경 100 nm의 탄소 나노튜브에는 많은 영향을 미쳤다. 그럼에도 불구하고, 100 nm 탄소 나노튜브가 첨가된 샘플의 ID/IG 비율이 20 nm 탄소 나노튜브가 첨가된 샘플 보다 더 낮다.

[0089] Al_4C_3이 TEM 사진(도 5, 6)에서는 발견되었지만 상대적으로 적은 양의 나노 크기로 형성되어 장비 해상도의 한계로 XRD에서는 회절 패턴(도 8)이 발견되지 않았다. 반면에 XRD로 Al과 SiC 피크 뿐 아니라 탄소 나노튜브의 첨가량에 비례하여 C 피크도 관찰되었다.

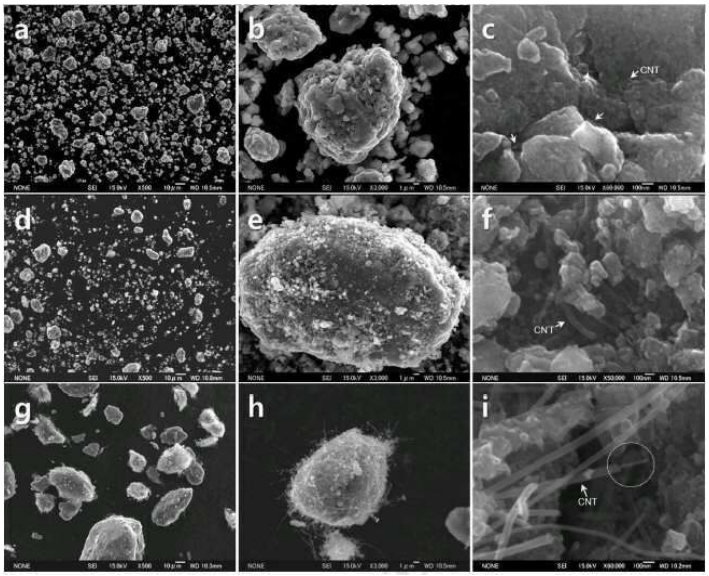
[0091] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 상술한 실시예들은 모든 면에 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

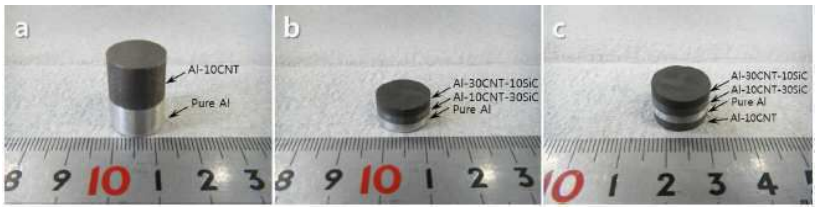
도면1



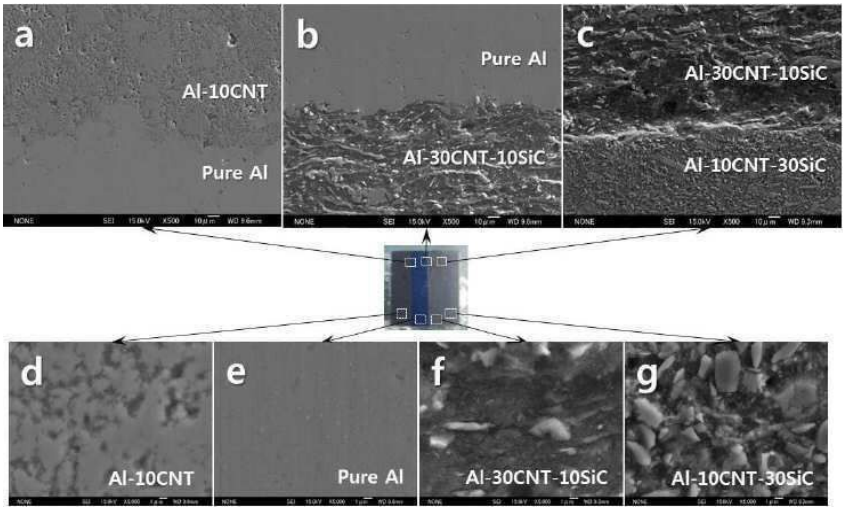
도면2



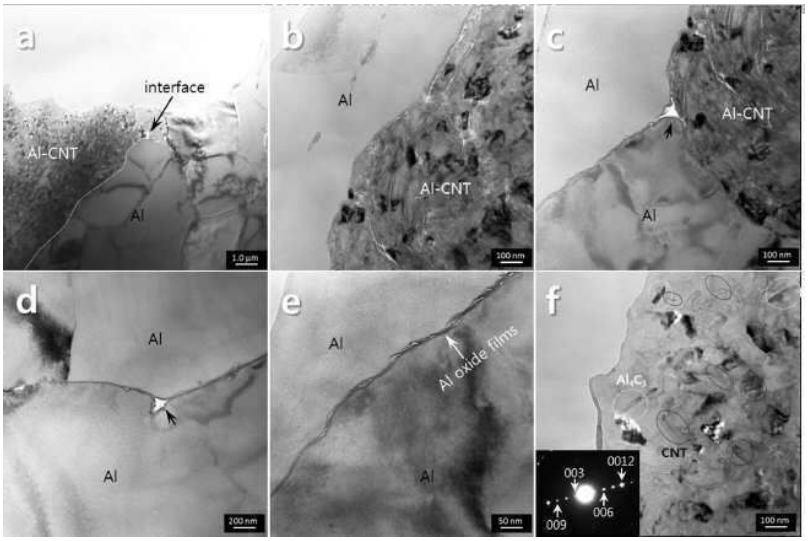
도면3


a
Al-10CNT
Pure Al
b
Al-30CNT-10SiC
Al-10CNT-30SiC
Pure Al
c
Al-30CNT-10SiC
Al-10CNT-30SiC
Pure Al
Al-10CNT

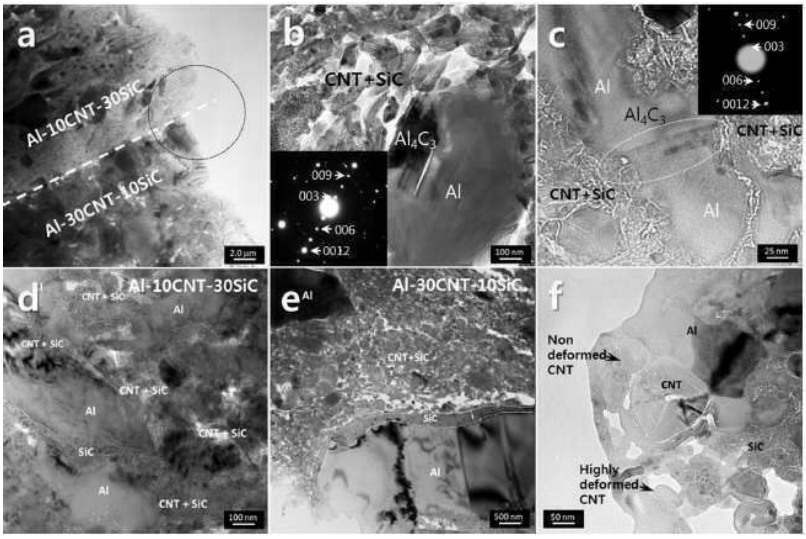
도면4


a
Al-10CNT
Pure Al
b
Pure Al
Al-30CNT-10SiC
c
Al-30CNT-10SiC
Al-10CNT-30SiC
d
Al-10CNT
e
Pure Al
f
Al-30CNT-10SiC
g
Al-10CNT-30SiC

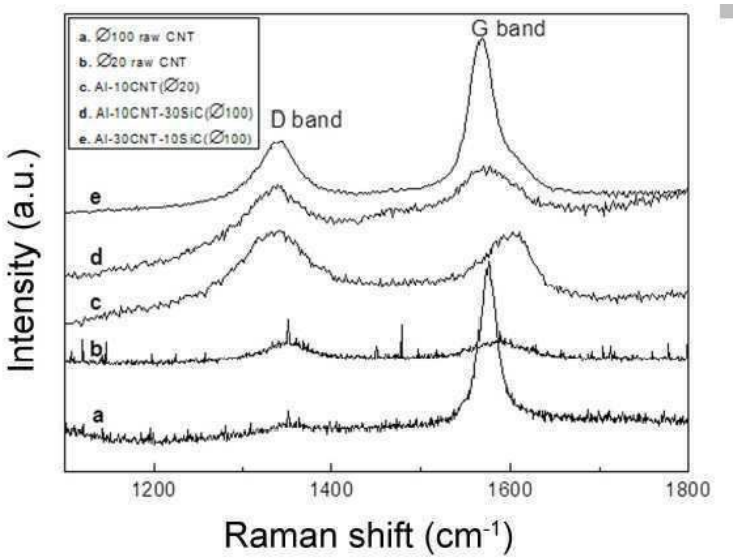
도면5


a
interface
Al-CNT
Al
b
Al
Al-CNT
c
Al
Al-CNT
Al
d
Al
Al
e
Al
Al oxide films
Al
f
Al_4C_3
CNT
0012
003
006
009

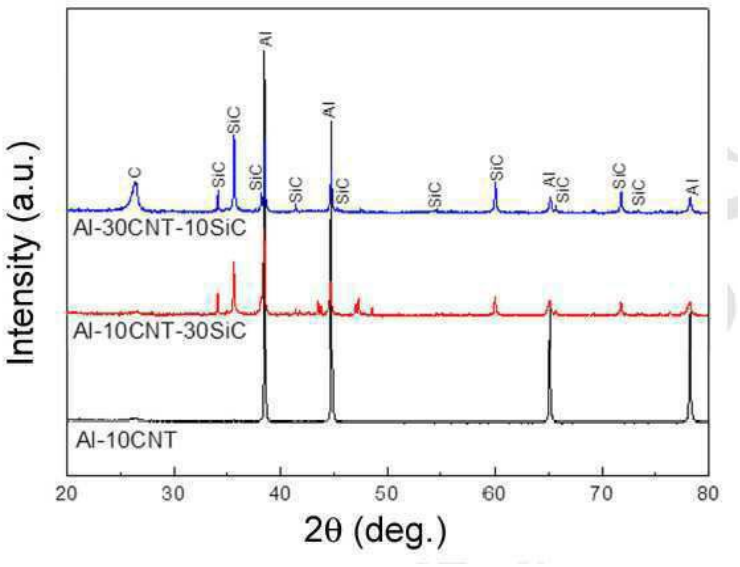
도면6


a
Al-10CNT-30SiC
Al-30CNT-10SiC
b
CNT+SiC
Al_4C_3
Al
009
003
006
0012
c
Al
Al_4C_3
CNT+SiC
CNT+SiC
Al
009
003
006
0012
d
Al-10CNT-30SiC
e
Al
Al-30CNT-10SiC
CNT+SiC
SiC
Al
f
Non deformed CNT
Al
CNT
SiC
Highly deformed CNT

도면7


a. ∅100 raw CNT
b. ∅20 raw CNT
c. Al-10CNT(∅20)
d. Al-10CNT-30SiC(∅100)
e. Al-30CNT-10SiC(∅100)
G band
D band
e
d
c
b
a
Intensity (a.u.)
1200
1400
1600
1800
Raman shift (cm^{-1})

도면8


Intensity (a.u.)
2θ (deg.)
20
30
40
50
60
70
80
Al-30CNT-10SiC
Al-10CNT-30SiC
Al-10CNT
C
SiC
Al