

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 9월 30일 (30.09.2021)



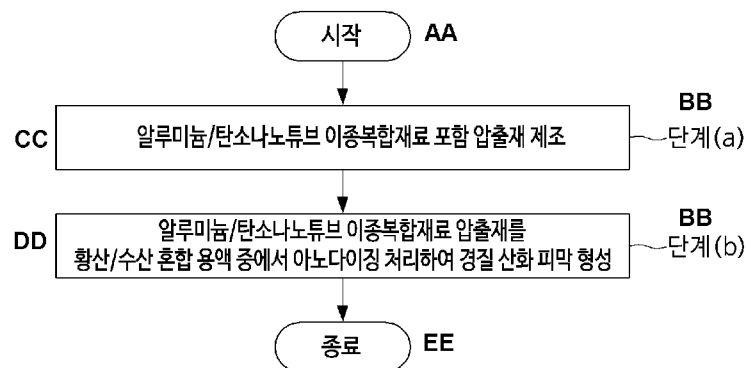
(10) 국제공개번호

WO 2021/194007 A1

- (51) 국제특허분류: *B21C 23/02* (2006.01) *C01B 32/158* (2017.01) 부산시 남구 신전로 365(용당동, 부경대학교), Busan (KR).
B22F 9/04 (2006.01) *C25D 11/10* (2006.01)
B22F 3/105 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/006646
- (22) 국제출원일: 2020년 5월 21일 (21.05.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2020-0037537 2020년 3월 27일 (27.03.2020) KR
- (71) 출원인: 부경대학교 산학협력단 (PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 48547
- (72) 발명자: 권환상 (KWON, Han Sang); 48275 부산시 수영구 광안해변로 459-5, 402호, Busan (KR).
- (74) 대리인: 김정수 (KIM, Jung Su); 05543 서울시 송파구 올림픽로 360, 5층(방이동), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING EXTRUDED MATERIAL OF HETEROGENEOUS ALUMINUM-CARBON NANOTUBE COMPOSITE HAVING IMPROVED CORROSION RESISTANCE, AND EXTRUDED MATERIAL OF HETEROGENEOUS ALUMINUM-CARBON NANOTUBE COMPOSITE MANUFACTURED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법 및 이에 의해 제조된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재



AA ... Start

BB ... Step

CC ... Manufacture extruded material comprising heterogeneous aluminum/carbon nanotube composite

DD ... Form hard oxide film by anodizing extruded material of heterogeneous aluminum/carbon nanotube composite in mixed solution of sulfuric acid/oxalic acid

EE ... End

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing extruded material of heterogeneous aluminum-carbon nanotube composite extruded material having improved corrosion resistance, and extruded material of heterogeneous aluminum-carbon nanotube composite manufactured thereby, the method comprising the steps of: (a) manufacturing an extruded material comprising an heterogeneous aluminum-carbon nanotube composite; and (b) forming a hard oxide film on the surface of the extruded material by anodizing the extruded material in a mixed solution of sulfuric acid and oxalic acid. According to the present invention, a hard oxide

[다음 쪽 계속]

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

film, which has a thickness of at least 100 μm , is firm and exhibits excellent corrosion resistance, abrasion resistance and insulation properties, may be formed on the surface of a heterogeneous composite (extruded material of heterogeneous carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite) which is known for being difficult to hard-anodize unlike existing general aluminum material due to a difference in corrosion properties, and thus the utilization of the heterogeneous composite may be notably improved.

(57) 요약서: 본 발명은, (a) 알루미늄-탄소나노튜브 이종복합재료를 포함하는 압출재를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 압출재를 황산 및 수산(oxalic acid)의 혼합 용액 중에서 아노다이징(anodizing) 하여 압출재 표면에 경질 산화 피막을 형성시키는 단계;를 포함하는, 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이종복합재료 압출재의 제조방법 및 이에 의해 제조된 알루미늄-탄소나노튜브 이종복합재료 압출재에 대한 것으로서, 본 발명에 의하면, 종래의 일반적인 알루미늄 소재와는 달리 부식 특성의 차이로 인해서 하드 아노다이징이 어렵다고 알려져 있는 이종복합재료(탄소나노튜브 강화 알루미늄 기지 이종복합 압출재료)의 표면에 내식성, 내마모성, 절연성이 우수하며 견고한 두께 100 μm 이상의 경질 산화 피막을 형성시킬 수 있어 상기 이종복합재료의 활용성을 현저히 향상시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이종복합재료 압출재의 제조방법 및 이에 의해 제조된 알루미늄-탄소나노튜브 이종복합재료 압출재 기술분야

- [1] 본 발명은 내식성이 향상된 탄소나노튜브 강화 알루미늄 기지 복합재료 압출재의 제조방법 및 이에 의해 제조된 이종복합재료 압출재에 대한 것이다.

배경기술

- [2] 알루미늄 및 알루미늄 합금은 전성 및 연성이 우수해 봉재, 관재, 판재, 박재, 선재 등 사실상 모든 형태로 가공이 가능하며, 봉재, 관재, 선재 등의 일정한 단면을 가진 제품을 얻기 위해서는 압출 공정이 주로 사용된다.
- [3] 알루미늄 또는 알루미늄 합금 압출재의 물성을 향상시켜 그 적용 범위를 확장시키려면 알루미늄 또는 알루미늄 합금과 이종(異種) 재료를 복합화하여 내부식성, 기계적 특성, 가공성 등을 향상시킬 필요가 있다.
- [4] 예를 들어, 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)를 강화제로 사용해 알루미늄 또는 알루미늄 합금 기지와 복합화한 탄소나노튜브 강화 알루미늄 기지 이종복합재료 압출재는 그 용도에 따라 초경량, 고강도, 고방열성 등의 맞춤형 특성 설계가 가능하다.
- [5] 하지만, 탄소나노튜브 강화 알루미늄 기지 이종복합재료 압출재를 가혹한 사용 환경(고 부식이 수반되는 해수환경 및 방사선 또는 유해물질 환경 등)에서도 사용할 수 있으려면 내부식성의 추가적인 향상을 통한 소재의 내구성 및 신뢰성 확보가 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 다양한 극한의 환경(고 부식이 수반되는 해수환경 및 방사선 또는 유해물질 환경 등) 속에서도 사용할 수 있는 내구성을 가지는 탄소나노튜브 강화 알루미늄 기지 이종복합 압출재료의 제조방법 및 이에 의해 제조된 이종복합 압출재료의 제공을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명은, (a) 알루미늄-탄소나노튜브 이종복합재료를 포함하는 압출재를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 압출재를 황산 및 수산(oxalic acid)의 혼합 용액 중에서 아노다이징(anodizing) 하여 압출재 표면에 경질 산화 피막을 형성시키는 단계;를 포함하는, 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이종복합재료 압출재의 제조방법을 제공한다.
- [8] 또한, 상기 단계 (a)는, (i) 알루미늄 합금 분말 및 탄소나노튜브 분말을

불밀링하여 복합 분말을 제조하는 단계; (ii) 상기 복합 분말을 포함하는 다층 빌렛(billet)을 제조하되, 상기 다층 빌렛은, 코어층 및 상기 코어층을 둘러싸는 2층 이상의 셸층을 포함해 이루어지며, 상기 코어층 및 최외곽 셸층을 제외한 셸층은 상기 복합 분말로 이루어지고, 상기 최외곽 셸층은 순금속 또는 합금으로 이루어지고, 상기 코어층 및 셸층 각각에 포함되는 복합 분말은 조성이 서로 다른 다층 빌렛을 제조하는 단계; 및 (iii) 상기 다층 빌렛을 압출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법을 제공한다.

- [9] 또한, 상기 다층 빌렛은, 상기 제 2 셸층으로서 캔 형상의 제 1 빌렛; 상기 제 1 셸층으로서 상기 제 1 빌렛의 내부에 배치된 제 2 빌렛; 및 상기 코어층으로서 상기 제 2 빌렛의 내부에 배치된 제 3 빌렛으로 이루어진 것을 특징으로 하는, 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법을 제공한다.
- [10] 또한, 상기 단계 (ii)에서 상기 다층 빌렛을 30 MPa 내지 100 MPa의 압력 하에서, 280 °C 내지 600 °C의 온도로, 1 초 내지 30 분 동안 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering)시키는 것을 특징으로 하는, 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법을 제공한다.
- [11] 또한, 상기 단계 (iii)에서 간접 압출법(indirect extrusion process), 직접 압출법(direct extrusion process), 정수압 압출법(hydrostatic extrusion process) 또는 충격 압출법(impact extrusion process)을 이용해 다층 빌렛을 압출하는 것을 특징으로 하는, 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법을 제공한다.
- [12] 또한, 상기 단계 (b)에서 상기 혼합 용액은 황산 1 내지 5 부피% 및 수산 5 내지 20 부피%를 포함하는 수용액인 것을 특징으로 하는, 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법을 제공한다.
- [13] 또한, 상기 단계 (b)에서 상기 압출재를 상온 내지 60 °C의 온도에서 밀도 1 내지 10 A/dm²의 전류로 아노다이징 하는 것을 특징으로 하는, 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법을 제공한다.
- [14] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 제조방법에 의해 제조된 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재를 제공한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 의하면, 종래의 일반적인 알루미늄 소재와는 달리 부식 특성의 차이로 인해서 하드 아노다이징이 어렵다고 알려져 있는 이중복합재료(탄소나노튜브 강화 알루미늄 기지 이중복합 압출재료)의 표면에 내식성, 내마모성, 절연성이 우수하며 견고한 두께 100 μ m 이상의 경질 산화 피막을 형성시킬 수 있어 상기 이중복합재료의 활용성을 현저히 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 본 발명에 따른 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법의 공정 흐름도이다.
- [17] 도 2는 본 발명에 따른 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조에 사용되는 빌렛의 제조 과정을 나타낸 모식도이다.
- [18] 도 3은 본 발명에 따른 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조에 사용되는 빌렛의 일례를 도시한 모식도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [19] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [20]
- [21] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [22]
- [23] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [24]
- [25] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [26]
- [27] 본 발명에 따른 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법은, (a) 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료를 포함하는 압출재를 제조하는 단계 및 (b) 상기 압출재를 황산 및 수산의 혼합 용액 중에서 아노다이징(anodizing) 하여 압출재 표면에 경질 산화 피막을 형성시키는 단계를 포함해 이루어진다(도 1).
- [28]
- [29] 먼저, 상기 단계 (a)에서는 탄소나노튜브 강화 알루미늄 기지 이중복합재료를

포함하는 압출재를 제조한다.

[30]

[31] 일례로, 본 단계 (a)는 (i) 알루미늄 합금 분말 및 탄소나노튜브 분말을 불밀링하여 복합 분말을 제조하는 단계; (ii) 상기 복합 분말을 포함하는 다층 빌렛(billet)을 제조하되, 상기 다층 빌렛은, 코어층 및 상기 코어층을 둘러싸는 2층 이상의 셸층을 포함해 이루어지며, 상기 코어층 및 최외곽 셸층을 제외한 셸층은 상기 복합 분말로 이루어지고, 상기 최외곽 셸층은 순금속 또는 합금으로 이루어지고, 상기 코어층 및 셸층 각각에 포함되는 복합 분말은 조성이 서로 다른 다층 빌렛을 제조하는 단계; 및 (iii) 상기 다층 빌렛을 압출하는 단계를 포함할 수 있다.

[32]

[33] 상기 단계 (i)에서 상기 알루미늄 합금 분말은 1000 번대 계열, 2000 번대 계열, 3000 번대 계열, 4000 번대 계열, 5000 번대 계열, 6000 번대 계열, 7000 번대 계열 및 8000 번대 계열로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[34]

상기 복합 분말은 상기 탄소나노튜브를 포함함에 따라, 이를 이용하여 제조되는 빌렛을 이용해 압출, 압연, 단조 등의 소성 가공을 통해 클래드재 등과 같은 복합재료를 제조할 경우 해당 복합재료는 고열전도성, 고강도, 경량화 특성을 가질 수 있다.

[35]

한편, 마이크로 사이즈의 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금 입자는 나노 사이즈의 상기 탄소나노튜브와 사이즈 차이가 커서 분산이 어렵고, 상기 탄소나노튜브는 강한 반데르발스 힘에 의해서 응집되기 쉬워 상기 탄소나노튜브를 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금 분말과 균일하게 분산시키기 위해서 분산 유도제가 더 첨가될 수 있다.

[36]

상기 분산 유도제로는 나노 SiC, 나노 SiO₂, 나노 Al₂O₃, 나노 TiO₂, 나노 Fe₃O₄, 나노 MgO, 나노 ZrO₂ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 나노 크기의 세라믹을 사용할 수 있다.

[37]

상기 나노 크기의 세라믹은 상기 탄소나노튜브를 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금 입자 사이에 균일하게 분산시키는 작용을 하며, 특히 상기 나노 SiC(나노 실리콘카바이드, nano Silicon carbide)는 인장 강도가 높고 날카로우며 일정한 전기전도성과 열전도성을 갖고 있으며, 높은 경도, 고내화성과 열충격에 강하며 고온 성질과 화학적 안정성이 우수하여 연마재, 내화재로서 사용된다. 또한, 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금 입자 표면에 존재하는 상기 나노 SiC 입자는 상기 탄소나노튜브와 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금 입자의 직접적인 접촉을 억제하여 일반적으로 알려져 있는 상기 탄소나노튜브와 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 반응에 의해서 생성될 수 있는 불건전상의 알루미늄 카바이드의 생성을 억제하는 역할도 수행한다.

[38]

또한, 상기 복합 분말은 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금 분말 100 부피부, 및 상기 탄소나노튜브 0.01 부피부 내지 10 부피부를 포함할 수 있다.

- [39] 상기 탄소나노튜브의 함량이 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금 분말 100 부피부에 대하여 0.01 부피부 미만인 경우 복합재료의 강도는 순수 알루미늄 또는 알루미늄 합금과 비슷하게 나타나므로 강화재로서 충분한 역할을 하지 못할 수 있고, 반대로 상기 탄소나노튜브의 함량이 10 부피부를 초과하는 경우 강도는 순수 알루미늄 또는 알루미늄 합금 대비 증가하지만 반대로 연신율이 떨어질 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브의 함량이 극단적으로 많아지면 오히려 분산이 어려워지고 결함으로 작용하여 기계적 물리적 특성을 떨어뜨릴 수도 있다.
- [40] 또한, 상기 복합 분말이 상기 분산 유도제를 더 포함하는 경우, 상기 복합 분말은 상기 알루미늄 분말 100 부피부에 대하여 상기 분산 유도제 0.1 부피부 내지 10 부피부를 더 포함할 수 있다.
- [41] 상기 분산 유도제의 함량이 상기 알루미늄 분말 100 부피부에 대하여 0.1 부피부 미만인 경우 분산 유도 효과가 미미할 수 있고, 10 부피부를 초과하는 경우 탄소나노튜브의 응집으로 분산이 어려워 오히려 결함으로 작용할 있을 수 있다.
- [42] 한편, 상기 볼 밀은 구체적으로 대기, 불활성 분위기, 예를 들면, 질소 또는 아르곤 분위기 하에서, 150 r/min 내지 300 r/min의 저속 또는 300 r/min의 이상의 고속으로, 12 시간 내지 48 시간 동안 볼밀기, 예를 들어 수평형 또는 플레너터리 볼밀기를 이용하여 이루어질 수 있다.
- [43] 이때, 상기 볼 밀은 스테인레스 용기에서, 스테인레스 볼(지름 20 파이 볼, 및 지름 10 파이 볼을 1:1 혼합)을 상기 복합 분말 100 부피부에 대하여 100 부피부 내지 1500 부피부로 장입하여 이루어질 수 있다.
- [44] 또한, 마찰계수를 감소시키기 위해서 공정 제어제로 헵탄, 헥산 및 알코올로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유기 용제를 상기 복합 분말 100 부피부에 대하여 10 부피부 내지 50 부피부로 사용할 수 있다. 상기 유기 용제는 볼 밀 후 용기를 오픈하여 상기 혼합 분말 회수시 후드에서 모두 증발되고, 회수되는 혼합 분말에는 상기 알루미늄 분말과 상기 탄소나노튜브만 남는다.
- [45] 이때, 상기 나노 크기의 세라믹인 분산 유도제는, 상기 볼 밀 공정시 발생하는 회전력에 의해 상기 나노 크기의 밀링 볼과 같은 역할을 하여, 물리적으로 응집된 상기 탄소나노튜브를 분리하고 유동성을 촉진시켜 상기 탄소나노튜브를 상기 알루미늄 입자 표면에 더욱 균일하게 분산시킬 수 있다.
- [46]
- [47] 다음으로, 상기 단계 (ii)에서는 전 단계에서 얻어진 복합 분말을 포함하는 다층 빌렛(billet)을 제조한다.
- [48] 본 단계에서 제조되는 다층 빌렛은 코어층 및 상기 코어층을 둘러싸는 2층 이상의 셸층을 포함해 이루어지며, 상기 코어층 및 최외곽 셸층을 제외한 셸층은 상기 복합 분말로 이루어지고, 상기 최외곽 셸층은 (i) 알루미늄 또는 알루미늄 합금 분말 또는 (ii) 상기 복합 분말로 이루어지며, 상기 코어층 및 셸층 각각에

포함되는 복합 분말은 알루미늄 또는 알루미늄 합금 분말에 대한 탄소나노튜브의 부피 분율이 서로 다른 것을 특징으로 한다.

- [49] 상기 다층 빌렛에 포함되는 셀층의 개수는 특별히 제한되지 않으나, 경제성 등을 고려할 때 5개 층 이하인 것이 바람직하다.
- [50] 도 2는 상기와 같은 다층 빌렛 제조 과정의 일례를 모식적으로 나타내는 그림이다.
- [51] 도 2를 참조하면, 상기 빌렛은 상기 복합 분말(10)을 가이드(G)를 통해 금속캔(20)에 장입하고, 캡(C)으로 봉입하거나 압착하여 분말이 흐르지 않도록 하여 제조할 수 있다.
- [52] 상기 금속캔(20)은 전기전도성 및 열전도성이 있는 금속으로 이루어진 것이면 모두 사용가능하고, 알루미늄 또는 알루미늄 합금 캔, 구리 캔, 마그네슘 캔을 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 금속캔(20)의 두께는 6 인치 빌렛을 가정할 경우 0.5 mm 내지 150 mm일 수 있지만 이는 빌렛의 크기에 따라 다양한 두께 비율을 가질 수 있다.
- [53] 도 3은 본 단계에서 제조될 수 있는 다층 빌렛의 일례로서, 코어층과 이를 둘러싸는 2층을 셀층을 포함하는 다층 빌렛 즉, 코어층, 상기 코어층을 둘러싸는 제 1 셀층 및 상기 제 1 셀층을 둘러싸는 제 2 셀층으로 이루어진 다층 빌렛을 모식적으로 도시한 사시도이다.
- [54] 도 3을 참조하면, 우선 제 2 셀층으로서 속이 빈 원통 형상의 제 1 빌렛(11)의 내부에 제 1 셀층으로서 상기 제 1 빌렛(11)과는 성분이 상이한 제 2 빌렛(12)을 배치하고, 상기 제 2 빌렛(12)의 내부에 코어층으로서 상기 제 2 빌렛(12)과는 성분이 상이한 제 3 빌렛(13)을 더 배치하여 다층 빌렛을 제조할 수 있다.
- [55] 이때, 상기 제 1 빌렛(11)은 속이 빈 원통 형상으로서, 한쪽 입구가 막힌 캔(can) 형상이거나, 양쪽 입구가 뚫린 중공 원통 형상일 수 있고, 상기 제 1 빌렛(11)은 알루미늄, 구리, 마그네슘 등으로 이루어질 수 있다. 상기 제 1 빌렛(11)은 상기 금속 모재를 용융시킨 후, 주형에 주입하여 속이 빈 원통 형상으로 제조하거나, 기계 가공하여 제조할 수 있다.
- [56] 상기 제 2 빌렛(12)은 상기 제조된 복합 분말을 포함할 수 있고, 상기 제 2 빌렛(12)은 덩어리(bulk) 또는 분말일 수 있다.
- [57] 상기 제 2 빌렛(12)이 덩어리인 경우, 상기 제 2 빌렛(12)은 구체적으로 원기둥 형상일 수 있고, 상기 다층 빌렛은 상기 원기둥 형상의 제 2 빌렛(12)을 상기 제 1 빌렛(11)의 내부에 배치시켜 제조할 수 있다. 이때, 상기 제 2 빌렛(12)을 상기 제 1 빌렛(11)의 내부에 배치시키는 방법으로는, 상기 제 2 빌렛(12)의 복합 분말을 용융시켜 주형에 주입하여 원기둥 형상으로 제조한 후, 이를 상기 제 1 빌렛(11) 내부에 끼워 맞추어 제조할 수 있고, 또는 상기 복합 분말을 상기 제 1 빌렛(11) 내부에 직접 장입하여 제조할 수도 있다.
- [58] 상기 제 3 빌렛(13)은 금속 덩어리(bulk) 또는 분말일 수 있다.
- [59] 한편, 상기 제 2 빌렛(12) 또는 상기 제 3 빌렛(13) 등이 상기 복합 분말을

포함하는 덩어리인 경우, 상기 복합 분말을 고압으로 압착시키거나 소결시켜 덩어리 형상으로 제조할 수 있다.

- [60] 이때, 상기 제 2 빌렛(12)과 제 3 빌렛(13)이 포함하는 복합 분말은 그 조성으로서 상이하다. 상기 복합 분말에 포함되는 이종 재료가 알루미늄(또는 알루미늄 합금) 분말 및 탄소나노튜브(CNT)일 경우를 예로 들면, 상기 제 2 빌렛(12)은 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금 100 부피부에 대하여 상기 탄소나노튜브를 0.09 부피부 내지 10 부피부로 포함하고, 상기 제 3 빌렛(13)은 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금 분말 100 부피부에 대하여 상기 탄소나노튜브를 0 부피부 초과 0.08 부피부 이하로 포함할 수 있다.
- [61] 또는, 상기 제 2 빌렛(12)은 상기 복합 분말을 포함하고, 상기 제 3 빌렛(13)은 상기 제 1 빌렛(11)과 같이, 알루미늄, 구리, 마그네슘, 티타늄, 스테인리스스틸, 텅스텐, 코발트, 니켈, 주석 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 금속 덩어리이거나 금속 분말일 수도 있다.
- [62] 상기 다층 빌렛은 상기 다층 빌렛 전체 부피에 대하여 상기 제 2 빌렛(12)을 0.01 부피% 내지 10 부피% 및 상기 제 3 빌렛(13)을 0.01 부피% 내지 10 부피%로 포함할 수 있고, 상기 제 1 빌렛(11)을 나머지 부피로 포함할 수 있다.
- [63] 한편, 상기 다층 빌렛이 상기 복합 분말을 포함하는 상기 제 2 빌렛(12) 또는 상기 제 3 빌렛(13)을 포함함에 따라, 상기 다층 빌렛은 상기 봉입하기 전에, 10 MPa 내지 100 MPa의 고압으로 압착시키는 공정을 포함할 수 있다.
- [64] 상기 다층 빌렛을 압착함에 따라, 이후 상기 다층 빌렛을 압출 다이스를 이용하여 압출하는 것이 가능해진다. 상기 복합 분말을 압착하는 조건이 10 MPa 미만인 경우 제조된 소성 가공 복합재료에 기공이 발생할 수 있고, 상기 복합 분말이 흘러 내릴 수 있으며, 100 MPa를 초과하는 경우 높은 압력으로 인하여 상기 제 2의 빌렛(두 번째 이상의 빌렛을 의미함)이 팽창할 수 있다.
- [65] 또한, 상기 다층 빌렛이 상기 복합 분말을 포함하는 상기 제 2 빌렛 및/또는 상기 제 3 빌렛을 포함함에 따라, 이후 상기 다층 빌렛을 압출 등의 소성 가공 공정에 제공하기 위하여, 상기 다층 빌렛을 소결시키는 공정을 더 포함할 수 있다.
- [66] 상기 소결에는 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering) 또는 열간 가압 소결 장치를 사용할 수 있지만, 동일한 목적을 달성할 수 있는 한 어떠한 소결 장치를 사용해도 무방하다. 다만, 단시간 내에 정밀하게 소결하는 것이 필요한 경우 방전 플라즈마 소결을 이용하는 것이 바람직하고, 이때 30 MPa 내지 100 MPa의 압력 하에서, 280 °C 내지 600 °C의 온도로, 1 초 내지 30 분 동안 방전 플라즈마 소결시킬 수 있다.
- [67]
- [68] 이어서, 상기 단계 (iii)에서는 다층 빌렛을 압출해 알루미늄-탄소나노튜브 이종복합재료를 포함하는 압출재를 제조한다.
- [69] 본 단계에 있어서 압출 공정을 수행하기 위한 구체적인 방법은 특별히

제한되지 않으며, 예를 들어, 간접 압출법(indirect extrusion process), 직접 압출법(direct extrusion process), 정수압 압출법(hydrostatic extrusion process) 또는 충격 압출법(impact extrusion process)에 의해 압출 공정이 이루어질 수 있다.

[70] 또한, 본 단계를 통해 제조되는 압출재의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 봉재(rod), 파이프(pipe), 각재, 판재, 이형류 등 다양한 형상을 가질 수 있다.

[71]

[72] 상기 단계 (b)에서는 전술한 바와 같이 제조한 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료를 포함하는 압출재 표면에 아노다이징 공정을 통해 산화 피막을 형성시킨다.

[73] 바람직하게, 본 단계에서는 전해액으로 황산 1 내지 5 부피% 및 수산(oxalic acid) 5 내지 20 부피% 를 포함하는 수용액에 상기 압출재를 애노드(anode)로 배치한 후, 상온 내지 60 °C의 온도에서 밀도 1 내지 10 A/dm²의 전류로 아노다이징하여 압출재 표면에 두께 100 μ m 이상의 경질 산화 피막을 형성시킨다.

[74]

[75] 한편, 본 단계에서는 상기 아노다이징 공정에 앞서 필요 따라 압출재 표면을 대상으로 불순물 제거, 스크래치 제거 및 평탄도 확보 등을 위해 전해 면마 또는 화학적 연마 등의 전처리 공정을 실시할 수 있다. 또한, 상기 전처리를 실시한 후에는 크롬산 등을 이용해 상기 전처리가 수행된 압출재 표면에서 에칭이나 세정 후에 남아 있는 스머트(smut)를 제거해 압출재 표면을 활성화시키는 디스머트(desmut) 공정을 실시할 수 있다.

[76] 그리고, 상기 아노다이징을 완료한 후에는 아노다이징 공정 중에 경질 산화 피막이 형성된 압출재 표면에 발생한 기공을 막는 실링(sealing) 공정을 필요에 따라 실시할 수 있다. 상기 실링 공정의 일례로, 경질 산화 피막이 형성된 압출재를 열수에 침지시킨 후 일정 시간 유지해 압출재 표면에 형성된 기공을 제거한다.

[77]

[78] 앞서 상세히 설명한 본 발명에 따른 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법에 의하면, 종래의 일반적인 알루미늄 소재와는 달리 부식 특성의 차이로 인해서 하드 아노다이징이 어렵다고 알려져 있는 이중복합재료(탄소나노튜브 강화 알루미늄 기지 이중복합 압출재료)의 표면에 내식성, 내마모성, 절연성이 우수하며 견고한 두께 100 μ m 이상의 경질 산화 피막을 형성시킬 수 있어 상기 이중복합재료의 활용성을 현저히 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[79] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.

[80]

- [81] 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

산업상 이용가능성

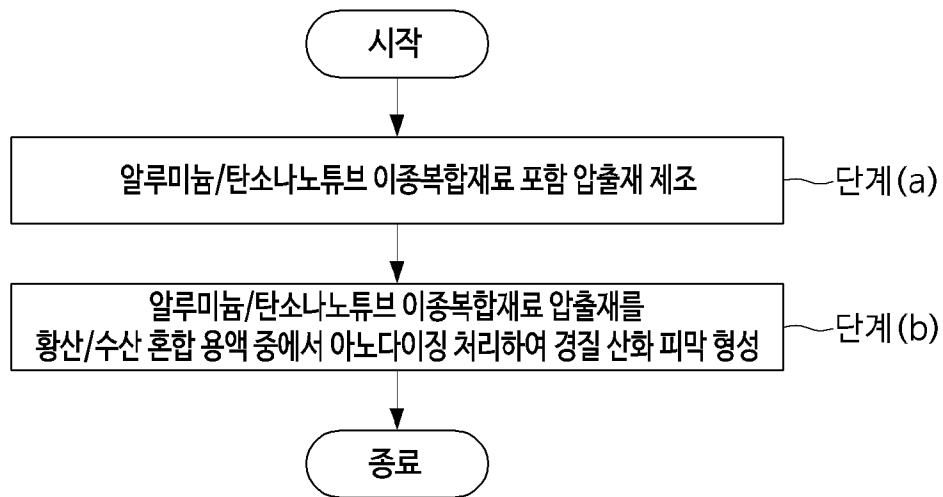
- [82] 본 발명에 따른 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법에 의하면, 하드 아노다이징이 어렵다고 알려져 있는 이중복합재료(탄소나노튜브 강화 알루미늄 기지 이중복합 압출재료)의 표면에 내식성, 내마모성, 절연성이 우수하며 견고한 두께 100 μ m 이상의 경질 산화 피막을 형성시켜 해당 이중복합재료의 활용성을 현저히 향상시킬 수 있다.

청구범위

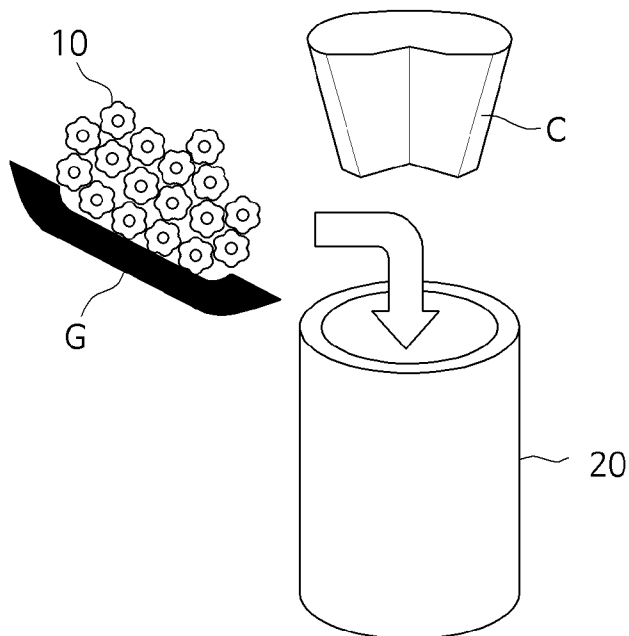
- [청구항 1] (a) 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료를 포함하는 압출재를 제조하는 단계; 및
(b) 상기 압출재를 황산 및 수산의 혼합 용액 중에서 아노다이징(anodizing) 하여 압출재 표면에 경질 산화 피막을 형성시키는 단계;를 포함하는,
내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 단계 (a)는 하기 단계 (i) 내지 (iii)을 포함하는 것을 특징으로 하는,
내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법:
(i) 알루미늄 합금 분말 및 탄소나노튜브 분말을 볼밀링하여 복합 분말을 제조하는 단계;
(ii) 상기 복합 분말을 포함하는 다층 빌렛(billet)을 제조하되,
상기 다층 빌렛은, 코어층 및 상기 코어층을 둘러싸는 2층 이상의 셸층을 포함해 이루어지며, 상기 코어층 및 최외곽 셸층을 제외한 셸층은 상기 복합 분말로 이루어지고, 상기 최외곽 셸층은 순금속 또는 합금으로 이루어지고, 상기 코어층 및 셸층 각각에 포함되는 복합 분말은 조성으로서 다른 다층 빌렛을 제조하는 단계; 및
(iii) 상기 다층 빌렛을 압출하는 단계.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 다층 빌렛은,
상기 제 2 셸층으로서 캔 형상의 제 1 빌렛;
상기 제 1 셸층으로서 상기 제 1 빌렛의 내부에 배치된 제 2 빌렛; 및
상기 코어층으로서 상기 제 2 빌렛의 내부에 배치된 제 3 빌렛으로 이루어진 것을 특징으로 하는, 내부식성이 향상된
알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 단계 (ii)에서 상기 다층 빌렛을 30 MPa 내지 100 MPa의 압력 하에서, 280 °C 내지 600 °C의 온도로, 1 초 내지 30 분 동안 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering)시키는 것을 특징으로 하는, 내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
상기 단계 (iii)에서 간접 압출법(indirect extrusion process), 직접 압출법(direct extrusion process), 정수압 압출법(hydrostatic extrusion process) 또는 충격 압출법(impact extrusion process)을 이용해 다층 빌렛을

- 압출하는 것을 특징으로 하는, 내부식성이 향상된
알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 단계 (b)에서 상기 혼합 용액은 황산 1 내지 5 부피% 및 수산 5 내지
20 부피%를 포함하는 수용액인 것을 특징으로 하는, 내부식성이 향상된
알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 단계 (b)에서 상기 압출재를 상온 내지 60 °C의 온도에서 밀도 1 내지
10 A/dm²의 전류로 아노다이징 하는 것을 특징으로 하는, 내부식성이
향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법에 의해 제조된
내부식성이 향상된 알루미늄-탄소나노튜브 이중복합재료 압출재.

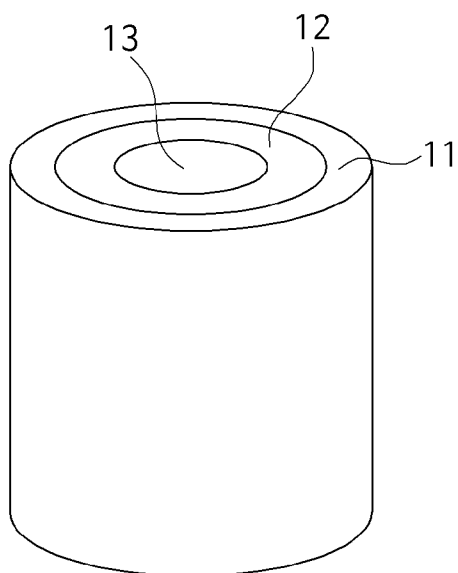
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/006646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B21C 23/02(2006.01)i; B22F 9/04(2006.01)i; B22F 3/105(2006.01)i; C01B 32/158(2017.01)i; C25D 11/10(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B21C 23/02; B22F 3/20; B22F 5/12; C22C 47/00; C22C 49/06; C25D 11/02; C25D 11/18; H01B 1/02; H01B 13/00; H01L 33/64; B22F 9/04; B22F 3/105; C01B 32/158; C25D 11/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 알루미늄(aluminum), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 압출(extrusion), 양극산화(anodizing)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0149735 A (PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION et al.) 28 December 2016. See paragraph [0036] and claims 1, 4, 7 and 9.	1-8
Y	KR 10-2014-0005426 A (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 15 January 2014. See claim 11.	1-8
Y	KR 10-2015-0134460 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 02 December 2015. See claims 1, 4 and 10.	2-5
A	KR 10-2018-0005972 A (PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 17 January 2018. See claims 1, 4 and 6-9.	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 2020

Date of mailing of the international search report

24 November 2020

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/006646

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012-055155 A1 (JIANGXI ELECTRIC POWER SCIENCE RESEARCH INSTITUTE et al.) 03 May 2012. See claim 1.	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/006646

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2016-0149735	A	28 December 2016	KR	10-1722582	B1	18 April 2017
KR	10-2014-0005426	A	15 January 2014	KR	10-1410826	B1	23 June 2014
KR	10-2015-0134460	A	02 December 2015	None			
KR	10-2018-0005972	A	17 January 2018	KR	10-1842355	B1	26 March 2018
WO	2012-055155	A1	03 May 2012	CN	101948988	A	19 January 2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**B21C 23/02(2006.01)i, B22F 9/04(2006.01)i, B22F 3/105(2006.01)i, C01B 32/158(2017.01)i, C25D 11/10(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B21C 23/02; B22F 3/20; B22F 5/12; C22C 47/00; C22C 49/06; C25D 11/02; C25D 11/18; H01B 1/02; H01B 13/00; H01L 33/64; B22F 9/04; B22F 3/105; C01B 32/158; C25D 11/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 알루미늄(aluminum), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 압출(extrusion), 양극산화(anodizing)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0149735 A (부경대학교 산학협력단 등) 2016.12.28 단락 [0036] 및 청구항 1, 4, 7, 9	1-8
Y	KR 10-2014-0005426 A (한국전기연구원) 2014.01.15 청구항 11	1-8
Y	KR 10-2015-0134460 A (한국생산기술연구원) 2015.12.02 청구항 1, 4, 10	2-5
A	KR 10-2018-0005972 A (부경대학교 산학협력단) 2018.01.17 청구항 1, 4, 6-9	1-8
A	WO 2012-055155 A1 (JIANGXI ELECTRIC POWER SCIENCE RESEARCH INSTITUTE 등) 2012.05.03 청구항 1	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 11월 17일 (17.11.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 11월 24일 (24.11.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

방승훈

전화번호 +82-42-481-5560



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0149735 A	2016/12/28	KR 10-1722582 B1	2017/04/18
KR 10-2014-0005426 A	2014/01/15	KR 10-1410826 B1	2014/06/23
KR 10-2015-0134460 A	2015/12/02	없음	
KR 10-2018-0005972 A	2018/01/17	KR 10-1842355 B1	2018/03/26
WO 2012-055155 A1	2012/05/03	CN 101948988 A	2011/01/19