Composites Research

Vol. 26, No. 2, 111-115 (2013)
DOI: http://dx.doi.org/10.7234/composres.2013.26.2.111
ISSN 2288-2103(Print), ISSN 2288-2111(Online)

Paper

풀러렌이 분산된 알루미늄기지 나노복합재의 기계적 거동

최현주*

Mechanical Behavior of Al/C_{60}-fullerenes Nanocomposites

Hyun-Joo Choi*

ABSTRACT: Aluminum-based composites containing C_{60}-fullerenes are produced by hot rolling of ball-milled powder. The grain size of aluminum is effectively reduced to ~100 nm during ball-milling processes, leading to grain refinement strengthening of the composite. Furthermore, C_{60}-fullerenes are gradually dispersed during ball-milling processes and hence the strength of the composite increases with the volume of C_{60}-fullerenes. The composite containing 10 vol% C_{60}-fullerenes with a grain size of ~ 100 nm exhibits ~1 GPa of compressive strength.

초 록: C_{60} 풀러렌이 분산된 알루미늄기지 복합재를 볼 밀링법과 열간압연 공정을 이용하여 제조하였다. 볼 밀링이 진행되는 동안, 알루미늄기지는 그 결정립이 100 nm 이하 수준으로 미세화되어 강화되었다. 동시에 C_{60} 풀러렌이 알루미늄기지 내에 균일하게 분산되어, C_{60} 풀러렌의 첨가량이 증가할수록 복합재의 강도가 증가하였으며, 10 vol%의 C_{60} 풀러렌을 포함하는 순 알루미늄기지 복합재는 1 GPa 수준의 압축 강도를 나타내었다.

Key Words: 알루미늄(aluminum), 복합재료(composite materials), C_{60} 풀러렌(C_{60}-fullerenes), 기계적 거동(mechanical behavior)

1. 서 론

나노 결정립이나 나노 석출물 등을 이용함으로써 금속 소재의 미세구조를 나노 단위로 제어하여 고강도/경량 금속 소재를 제조하고자 하는 연구가 지속되어 왔다[1-4]. 그러나 이러한 나노구조는 특정한 열역학적 조건에서만 형성될 수 있으며, 고온에서의 안정성이 취약하다는 단점이 있다. 따라서 고온에서 매우 안정적인 비금속 입자를 금속기지에 분산하여 강화한 금속/비금속 복합재에 관한 연구가 최근 많은 관심을 받고 있다[5-13]. 특히, 0차원의 풀러렌(Fullerene), 1차원의 탄소나노튜브(Carbon nanotubes), 2차원의 그래핀(Graphene) 등의 탄소 기반 나노물질들은 탄소 간의 강한 공유 결합으로 인해 우수한 기계적 특성을 보이며[14], 고강도/경량 금속기지 복합재의 분산제로서 많은 각광을 받고 있다[6-13].

금속기지에 탄소나노물질을 분산한 복합재의 제조공정은 크게 액상에서의 공정[6-8]과 고상에서의 공정[9-13] 두 가지로 분류할 수 있다. 액상에서의 공정은 기지금속의 융점 이상의 온도에서 진행되는 공정으로서, plasma spraying[6], cold spraying[7] 등의 코팅 공정과 주조법[8] 등을 예로 들 수 있다. 이 경우 비교적 저렴한 공정 비용으로 복합재를 제조할 수 있다는 장점이 있지만, 나노 물질의 균일 분산이 어렵고, 탄소 물질이 금속과 반응하여 탄화물을 형성할 수 있다는 단점이 있다. 따라서 예상하지 못한 반응을 피할 수 있고 미세구조의 제어가 용이한 고상법이 널리 이용되고 있다. 그 중에서도 볼 밀링법을 통해 금속 분말에 탄소나노물질을 분산한 후, 제조된 복합분말을 열간압출[9], 열간압연[10], spark plasma sintering[11], spark plasma extrusion[12],

접수: 2012년 12월 05일, 수정: 2013년 1월 30일, 게재승인: 2013년 2월 04일
*국민대학교 신소재공학부, Corresponding author(E-mail: hyunjoo@kookmin.ac.kr)

friction stir processing[13] 등의 다양한 열간 성형/소결 공정을 통해 일체화하는 방법이 많은 주목을 받고 있다. 그러나 이러한 나노복합재에서 분산제의 형태 및 분산성에 따른 강화 효과에 대한 연구가 체계적으로 진행되지 않았다.

본 연구에서는 비교적 분산이 쉬운 풀러렌을 볼 밀링법을 이용하여 경량금속인 알루미늄 분말에 분산하고, 이를 열간압연을 이용해 판형으로 일체화한 복합재를 제조하였다. 제조된 복합재를 대상으로, 결정립 미세화와 풀러렌의 분산에 의한 강화 효과를 분석하고, 강화제가 분산되지 않은 알루미늄 및 탄소나노튜브를 분산한 알루미늄기지 복합재와 기계적 거동을 비교하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 재료는 용탕분무법을 이용하여 제조된 순도 99.5%, 분말 크기 평균 150 μm의 알루미늄 분말과 순도 99.95%의 C_{60} 풀러렌 분말 (Nano-C Co. Ltd.)이다. 볼 밀링법을 이용하여 상기 알루미늄 분말에 풀러렌이 분산된 복합분말을 제조하였다. Fig. 1(a)의 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM) 사진에 보이는 바와 같이, 초기 풀러렌 입자는 정전기력에 의해 뭉쳐 수 μm에서 수십 μm 크기의 입도를 보인다. 이러한 풀러렌 입자를 파쇄하기 위하여 강한 전단응력을 가할 수 있는 유성밀(Planetary mill)을 실시하였다. 250 mL 용량의 스테인리스 스틸 챔버에 같은 재질의 지름 5 mm 볼 800 g과 풀러렌 2 g을 충진하고, 200 rpm의 속도로 2시간 동안 밀링을 진행하였다. Fig. 1(b)는 유성밀 직후 파쇄된 풀러렌 분말의 형상을 주사전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이다. 유성 밀링법을 통하여 풀러렌 입자들이 수십 nm 수준까지 파쇄된 것을 알 수 있다. 파쇄된 풀러렌 입자는 5시간 동안 500 rpm의 속도로 교반밀(Attrition mill)을 이용하여 추가로 파쇄하였다. 스테인리스 스틸 챔버에 같은 재질의 지름 5 mm 볼과 풀러렌을 15:1의 무게비로 충진한 후 밀링을 수행하였다. 그 후, 알루미늄 분말을 장입하여 7시간 동안 500 rpm의 속도로 교반밀을 수행하여 풀러렌을 알루미늄 분말 내에 분산하였다. 풀러렌의 양의 양을 조정하여 각 2, 3, 5, 10 vol%의 풀러렌을 포함한 복합분말을 제조하였다. 이 때 공정 중 발생하는 열에 의한 분말 뭉침을 방지하기 위하여, 챔버 및 로터를 수냉하였으며, 제어제로 분말의 0.1 wt%에 해당하는 stearic acid [$CH_3(CH_2)_{16}COOH$]를 첨가하였다. 모든 밀링 공정은 아르곤 분위기 하에서 수행되었다. Fig. 1(c)의 주사전자현미경 사진에 보이는 바와 같이, 최종적으로 제조된 알루미늄/풀러렌 복합분말의 표면에서는 풀러렌이 거의 관찰되지 않았으며, 밀링 공정 중에 연한 알루미늄 분말 내부로 삽입된 것으로 사료되었다.

복합분말을 열간압연 공정을 이용하여 판형의 복합재로 제조하였다. 열간압연의 전처리 과정으로서 분말을 한쪽

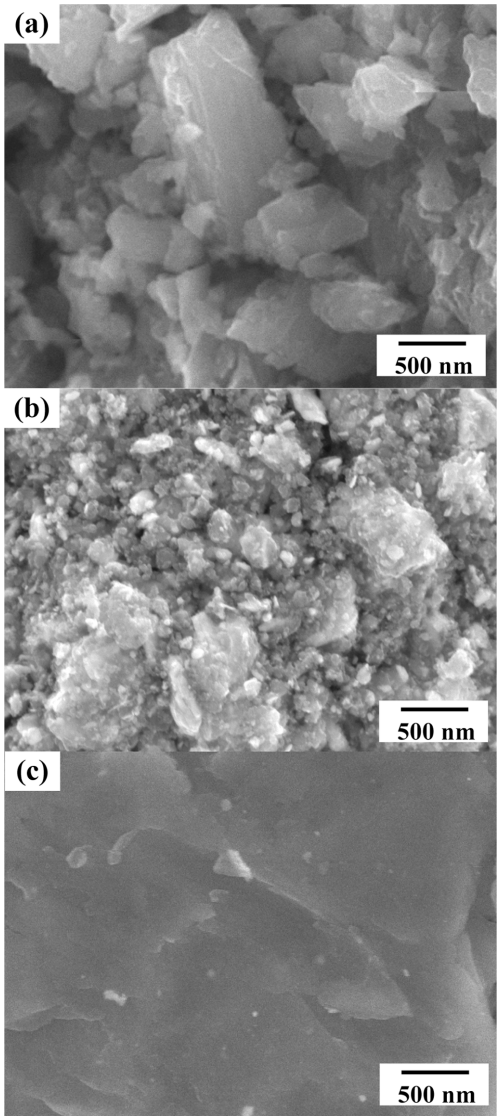

Fig. 1. SEM images of (a) as-received C_{60}-fullerene particles, (b) solely-milled fullerene aggregates, and (c) as-milled Al/C_{60}-fullerene powder.

끝이 용접하여 닫힌 구조의 구리 튜브에 유압 프레스를 이용하여 충진하고, 진공 펌프를 이용하여 튜브 내부의 수분과 공기물의 유입을 차단하였으며, 나머지 한쪽 끝을 용접하여 밀봉하였다. 480°C에서 매 회 12%의 압하율로 반복 압연하여, 최종적으로 95%의 압하율로 압연하였다. 상대적인 비교를 위하여 풀러렌이 포함되지 않은 알루미늄 분말도 같은 조건에서 밀링과 압연을 진행하였다.

제조된 알루미늄/풀러렌 복합재의 미세구조는 고분해능 투과전자현미경(High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM, JEOL 2000)을 이용하여 관찰하였다. 투과전자현미경 시편은 이온빔 밀링(Gatan, model 600)을 이용하여 준비하였다. 시편의 평균 결정립 크기는 X선 회절(X-ray diffraction, XRD, Rigaku, CN2301) 시 관측된 peak을

Scherrer 식에 대입하여 계산하였으며[14],

$$\beta_g(2\theta) = \frac{0.9\lambda}{D\cos(\theta)} \quad (1)$$

이 때 $\beta_g(2\theta)$는 관측된 peak의 FWHM(Full width at half maximum), λ는 X선의 파장, θ는 Bragg 각도, D는 평균 결정립 크기이다. 복합재에서 풀러렌의 구조는 라만분광기(Raman spectroscopy, LabRam HR, Jobin-Yvon Co. Ltd.)를 이용하여 분석하였다. 복합재의 기계적 특성은 압축시험을 통해 평가하였다. 길이와 폭의 비가 2:1인 시편에 대하여, 초기 변형률 $10^{-4}s^{-1}$로 압축시험을 실시하였으며, 10% 소성변형 시 파괴되지 않은 경우에는 하중을 제거하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 본 연구에서 제조된 알루미늄/5 vol% 풀러렌복합재의 미세구조를 투과전자현미경을 이용해 관찰한 사진이다. 약 1 nm의 크기를 지닌 풀러렌 입자들이 하나씩 분리되어 균일하게 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 비록 복합분말의 표면(Fig. 1(c))에서는 풀러렌이 관찰되어 있지 않았지만, 복합재 내부(Fig. 2)에 많은 양의 풀러렌이 관찰된 것으로 미루어 보아, 풀러렌은 밀링 공정 시 연한 알루미늄 내부로 삽입되어 알루미늄의 소성변형을 통해 점차 분산되었음을 알 수 있다.

같은 공정으로 제조된 복합재와 순 알루미늄의 결정립 크기를 X선 회절을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 회절 패턴의 peak을 상기 식 (1)의 Scherrer 식에 대입하여 계산한 결과 복합재의 결정립은 모두 100 nm 내외로 측정되었다. 장시간 볼 밀링과정을 통해, 알루미늄 분말은 심한 소성 변형을 경험하게 되어 점차 결정립이 미세화된 것으로 판단된다. 또한 이후 이어진 열간압연은 상대적으로 낮은 온도(480°C, 약 융점의 80%)에서 짧은 시간 안에 진행되어, 이 때에 결정립 성장이 심각하지 않았던 것으로 사료된다. 풀러렌은 결정립 미세화에 많은 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다.

초기의 풀러렌과 복합재에서의 풀러렌 구조를 라만분광법을 이용하여 관측하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었

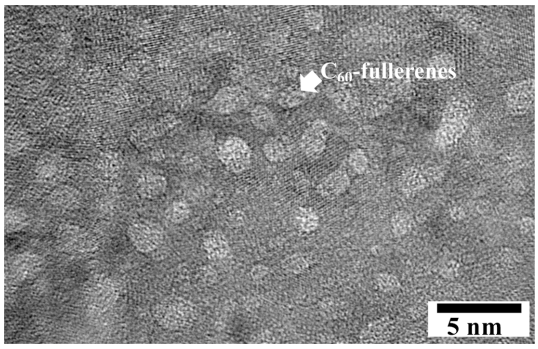

Fig. 2. HRTEM micrographs of the aluminum-based composite containing 5 vol.% C_{60}-fullerenes, where a fullerene is marked by an arrow.

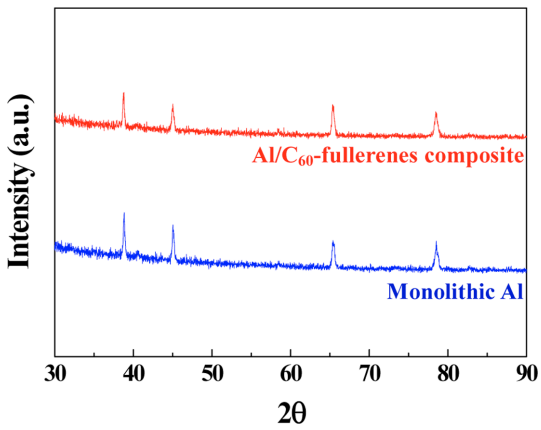

Fig. 3. XRD patterns of monolithic aluminum and aluminum-based composites containing 5 vol.% C_{60}-fullerenes.

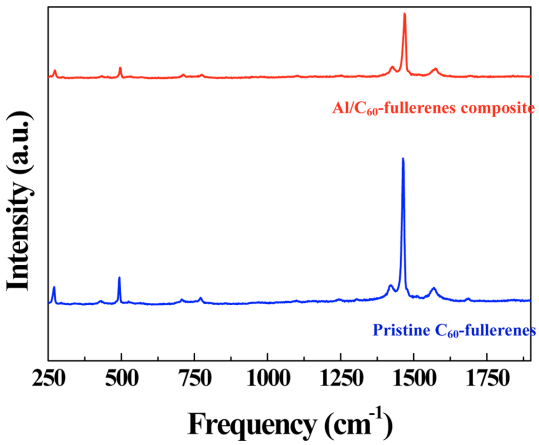

Fig. 4. Raman spectra of pristine C_{60}-fullernes and as-rolled Al/C_{60}-fullerene composite.

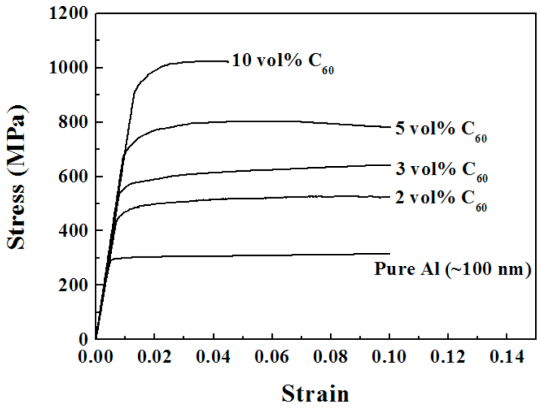

Fig. 5. The compressive curves of aluminum and composites, varied according to the fullerene volume fraction (i.e. 0, 2, 3, 5 and 10 vol. %), respectively.

다. 초기 풀러렌 입자는 1468 cm^{-1}의 주파수에서 강한 peak을 나타내었으며, 밀링과 압연 공정을 통해 제조된 복합재에서도 동일한 peak이 관측되었다. 비록 풀러렌이 밀링 공정과 압연 공정 중 심한 충격에너지와 고온에 노출되었지만, 풀러렌의 구조가 심각하게 손상되지 않은 것을 알 수 있다.

Fig. 5에 순 알루미늄과 각 2, 3, 5, 10 vol%의 풀러렌이 분산된 알루미늄 기지 복합재의 압축시험 시 획득된 변형률(Strain)과 응력(Stress)관계를 도시화하였다. 0.02% offset법을 이용하여 항복강도를 계산할 결과, 결정립이 100 nm로 미세화된 순 알루미늄의 경우 약 290 MPa의 항복강도를 보였으며, 여기에 풀러렌이 각 2, 3, 5, 10 vol% 첨가됨에 따라 복합재의 항복강도는 약 430, 510, 640, 940 MPa로 측정되었다. 결정립이 미세화된 순 알루미늄의 경우, 다른 연구에서 보고된 바와 같이 가공경화가 거의 관찰되지 않았다[15]. 이는 결정립이 미세화됨에 따라 전위가 결정립 내에서 증식되기 어려워 가공경화의 발생이 미비하기 때문이다. 특이할 만한 사항은 기존의 복합재는 강화제의 분산에 따라 우수한 가공 경화능을 보이는 반면, 본 연구에서 제조된 풀러렌이 분산된 복합재는 가공경화능이 매우 미비하다는 것이다. 기지의 결정립이 미세화된 경우에는 풀러렌이 분산되어도 전위의 이동을 크게 방해하지 않아 가공경화능의 향상에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

Fig. 6에 풀러렌 부피분율 증가에 따른 복합재의 항복 강도 변화를 도표로 나타내었다. 본 연구에서 제조된 복합재는 결정립 미세화에 의한 강화와 풀러렌의 분산에 따른 복합재 강화에 의해 우수한 강도를 보이고 있다. 일반적으로, Orowan 강화는 나노 크기의 강화상을 지닌 복합재에서 가장 주효한 강화기구로 고려된다. 미립의 강화상이 기지에 존재하기 때문에, 전위는 강화상을 자유롭게 통과하지 못

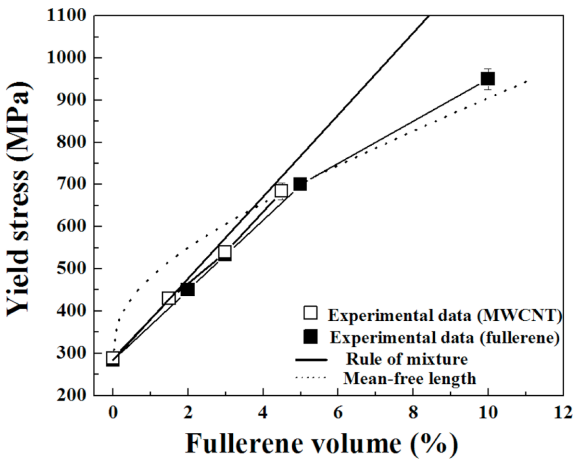

Fig. 6. Yield strength as a function of the fullerene volume, where the theoretical expectations based on the rule of mixture and the particle mean-free length theory are also included. Data for the composite containing MWCNTs are imported from Ref. [17].

하고 고착되며, 전위의 이동을 위해 더 큰 응력이 필요하게 되어 소재의 강화가 발생한다. 하지만 본 연구에서 제조된 복합재는 가공경화능을 거의 보이지 않으며, 따라서 조대한 결정립의 금속기지에서 주로 관찰되는 Orowan 강화를 주효한 강화기구로 생각하기 어렵다. 이 경우에 보다 합리적으로 복합재의 강도를 예측할 수 있는 이론은 아래의 수식에서와 같이 rule-of-mixture(τ_{ROM}), shear lag(τ_{SL}), 혹은 particle mean-free-path(τ_{MFP})에 근거한 복합재 강화이론이라 할 수 있다[16].

$$\tau_{ROM} = \tau_{my}(1 - V_p) + \tau_P V_p \quad (2)$$

$$\tau_{SL} = \tau_{my}(1 + 0.48V_p) \quad (3)$$

$$\tau_{MFP} = \tau_{my+}\alpha(Gb/D_p)(V_p^{1/3}/(1-V_p^{1/3})) \quad (4)$$

이 때, τ_{my}와 τ_P는 각각 기지와 입자인 풀러렌의 전단강도이고(각 142 MPa와 10 GPa), V_p는 풀러렌의 부피분율이다. α는 풀러렌과 기지 사이의 계면접합력에 의존하는 상수이고, G는 알루미늄의 전단탄성계수(35 GPa), b는 알루미늄의 Burger's 벡터(0.287 nm), λ는 풀러렌 사이의 간격 (전자현미경 사진에 근거하여 평균 10 nm로 계산), D_p은 풀러렌 평균 크기(전자현미경 사진에 근거하여 평균 5 nm로 계산)이다. 강화상의 모양이 구형에 접근함에 따라(길이와 직경의 비~1), 계면을 따라 축적되는 전단응력이 강화효과 미치는 영향은 감소하며, 따라서 shear lag 이론을 적용하기 어려워진다. 따라서 본 연구에서는 rule-of-mixture 와 particle mean-free-path의 복합재 강화 이론에 의해 예측된 복합재의 강도를 위의 수식에 따라 계산하여 Fig. 5에 도시하였다. 또한 풀러렌과 달리 직경대비 길이의 값이 큰 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled CNTs, MWCNTs)가 분산된 복합재의 탄소나노튜브의 분율에 따른 복합재의 항복강도의 변화값을 Fig. 5에 동시에 나타내었다[17].

Fig. 6에 보이는 것과 같이, 복합재의 항복강도는 풀러렌의 부피분율 증가에 따라 점차 증가하지만, 이러한 경향은 풀러렌의 부피분율이 5 vol%를 초과하면서 점차 줄어든다. 풀러렌의 부피분율이 5 vol%보다 증가함에 따라 분산성이 저하되고, 따라서 풀러렌에 의한 강화효과가 감소하는 것으로 예측된다. 또한 풀러렌이 10 vol% 분산된 복합재에서 전술한 풀러렌의 뭉침현상 때문에 압축시험 시에도 취약한 연성을 보이는 것으로 사료된다(Fig. 4). 풀러렌의 부피분율 증가에 따른 강화효과는 두 모델과 상당히 유사한 것을 알 수 있으며, 특히 mean-free-path 모델을 더 정확하게 따르는 것을 알 수 있다. Mean-free-path 모델은 특히 구형의 입자를 지닌 금속기지 복합재의 강화거동을 묘사하기에 적합한 이론으로서, 이 때, α 값은 약 0.18로 계산되었다. 전술한 바와 같이, α는 입자와 금속 기지 간의 접합강도가 증가할수록 그 값이 증가하며, 본 복합재의 상대적으로 낮은 α 값은 알루미늄 기지와 탄소 간의 낮은 젖음성(Wettability)과 기지의 제한적인 가공경화능에 기인한 것으

로 판단된다.

Fig. 6에 비교된 바와 같이, 풀러렌을 포함한 경우와 다중벽 탄소나노튜브를 포함한 두 경우의 강화 거동은 유사한 것으로 측정되었다. 비록 다중벽 탄소나노튜브가 직경 대비 길이 값(Aspect ratio)이 크기 때문에, 응력 전달 측면에서 이점을 보이지만, 풀러렌은 그 크기 자체가 다중벽 탄소나노튜브보다 훨씬 작기 때문에 같은 분율이 분산되어 있을 때 우수한 강화효과를 보일 수 있다. 따라서 풀러렌과 다중벽 탄소나노튜브 모두 금속기지에 분산되었을 때, 우수한 강화능을 보일 수 있는 강화제로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기지의 결정립이 100 nm 수준으로 미세화되고, C_{60}-풀러렌이 분산된 알루미늄 기지 복합재의 기계적 거동에 대해 연구하였다. 결정립이 미세화됨에 따라 알루미늄 기지의 강도가 약 290 MPa 수준으로 효과적으로 향상되었으며, 이에 풀러렌이 분산됨에 따라 복합재의 강도가 추가적으로 향상되었다. 풀러렌에 의한 강화 효과는 다중벽 탄소나노튜브와 비교하였을 때 비슷한 수준으로 매우 우수한 것으로 관찰되었으며, 풀러렌이 10 vol% 분산된 복합재의 경우 1 GPa 수준의 압축강도를 나타내었다.

후 기

본 연구는 한국연구재단이 지원하는 중점연구소사업(2012-0006680)으로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

참고문헌

1. Kim, D.H., Hwang, W.B., Park, H.C., and Lee, K.H, "Superhydrophobic Engineered Surface Based on Nanohoneycomb Structures," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 20, No. 2, 2007, pp. 17-20.
2. Yamakov, V., Wolf, D., Phillpot, S.R., Mukherjee, A.K., and Gleiter, H., "Dislocation Processes in the Deformation of Nanocrystalline Aluminium by Molecular-dynamics Simulation," *Nature Materials*, Vol. 1, 2001, pp. 45-49.
3. Ruan, S., and Schuh, C.A., "Electrodeposited Al-Mn Alloys with Microcrystalline, Nanocrystalline, Amorphous and Nanoquasicrystalline Structures," *Acta Materialia*, Vol. 57, 2009, pp. 3810-3822.
4. Niendorf, T., Maier, H.J., Canadinc, D., Yapici, G.G., and Karaman, I., "Improvement of the Fatigue Performance of an Ultrafinegrained Nb-Zr Alloy by Nano-sized Precipitates Formed by Internal Oxidation," *Scripta Materialia*, Vol. 58, 2008, pp. 571-574.
5. Lee, K.H., Ju, J.U., and Choi, N.S., "Acoustic Emission Characteristics and Fracture Behaviors of GFRP-Aluminum Honeycomb Hybrid Laminates under Compressive and Bending Loads," *Journal of Composite Materials*, Vol. 22, No. 6, 2009, pp. 23-31.
6. Bakshi, S.R., Singh, V., Seal, S., and Agarwal, A., "Aluminum Composite Reinforced with Multiwalled Carbon Nanotubes from Plasma Spraying of Spray Dried Powders," *Surface Coating Technology*, Vol. 203, 2009, pp. 1544-1554.
7. Bakshi, S.R., Singh, V., Balani, K., McCartney, D.G., Seal, S., and Agarwal, A., "Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Composite Coating via Cold Spraying," *Surface Coating Technology*, Vol. 202, 2008, pp. 5162-5169.
8. Goh, C.S., Wei, J., Lee, L.C., and Gupta, M., "Ductility Improvement and Fatigue Studies in Mg-CNT Nanocomposites," *Composite Science and Technology*, Vol. 68, 2008, pp. 1432-1439.
9. Choi, H.J., Kwon, G.B., Lee, G.Y., and Bae, D.H., "Reinforcement with Carbon Nanotubes in Aluminum Matrix Composites," *Scripta Materialia*, Vol. 59, 2008, pp. 360-363.
10. Esawi, A.M.K., Morsi, K., Sayed, A., Abdel, G.A., and Borah, P., "Fabrication and Properties of Dispersed Carbon Nanotube-aluminum Composites," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 508, 2009, pp. 167-173.
11. Kwon, H., Estili, M., Takagi, K., Miyazaki, T., and Kawasaki, A., "Combination of Hot Extrusion and Spark Plasma Sintering for Producing Carbon Nanotube Aluminium Matrix Composites," *Carbon*, Vol. 47, 2008, pp. 570-577.
12. Morsi, K., Esawi, A.M.K., Lanka, S., Sayed, A., and Taher, M., "Spark Plasma Extrusion (SPE) of Ball-milled Aluminium and Carbon Nanotube Reinforced Aluminium Composite Powders," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, 2010, pp. 322-326.
13. Lim, D.K., Shibayanagi, T., and Gerlich, A.P., "Synthesis of Multi-walled CNT Reinforced Aluminium Alloy Composite via Friction Stir Processing," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 507, 2009, pp.194-199.
14. Klug, H.P., and Alexander LE., *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, London, UK, 1954.
15. Choi, H.J., Lee, S.W., Park, J.S., and Bae, D.H., "Tensile Behavior of Bulk Nanocrystalline Aluminum Synthesized by Hot Extrusion of Ball-milled Powders," *Scripta Materialia*, Vol. 59, 2008, pp. 1123-1126.
16. Courtney, T.H., *Mechanical Behavior of Materials*, McGraw-Hill Book Co., Singapore, 2000.
17. Choi, H.J., Shin, J.H., and Bae, D.H., "Grain Size Effect on the Strengthening Behavior of Aluminum-based Composites Containing Multi-walled Carbon Nanotubes," *Composites Science and Technology*, Vol. 71, 2011, pp. 1699-1705.