Journal of the KSTLE Vol. 24, No. 5, October 2008, pp. 269~274
The Korean Society of Tribologists & Lubrication Engineers

알루미늄탄소나노튜브 복합재의 가공 방법과 탄소나노튜브 함량에 따른 트라이볼로지 특성

이중희 · 김일영 · 이규선 · 백승현 · 윤정일* · 김영직* · 이영제†

성균관대학교 기계공학과, *성균관대학교 신소재공학과

Tribological Characteristics of Carbon Nanotube Aluminum Composites According to Fabrication Method and Content of Carbon Nanotube

Jung-Hee Lee, Il-Young Kim, Gyu-Sun Lee, Seung-Hyun Baik, Jeong-Il Youn*, Young-Jig Kim*, and Young-Ze Lee†

Dept. of Mechanical Engineering, SungKyunKwan University
**Dept. of Advanced Materials Engineering, SungKyunKwan University*
(Received August 7, 2008; Accepted August 21, 2008)

Abstract – Carbon nanotube composite is considered to be a good candidate material for composite material because of its excellent mechanical property and low density under high temperature as well as good wear and frictional properties. In this study, tribological characteristics of carbon nanotube aluminum composite were evaluated using pin-on-disk wear tester. Spark Plasma Sintering method is more effective than Hot Pressing method in terms of wear and friction. The composite with 1% CNT has the lowest friction and wear characteristic.

Key words – carbon nanotubes (CNT), aluminum composite, dispersion condition, spark plasma sintering (SPS), hot pressing (HP)

1. 서 론

1996년 Rice 대학의 Smalley 교수가 플로렌의 발견으로 노벨상을 수상한 이래, 나노(10^{-9} m)크기를 가진 구조 중에서 탄소 소재는 가장 주목받는 물질로 부각되고 있다. 그 중 1991년 일본 NEC 연구소의 Sumio Iijima에 의해 Nature지에 발표되어 세상에 소개되어진 탄소나노튜브는 이후 연구에 의해 영율(Young's modulus)이 최대 1.5 TPa, 인장강도가 100 GPa 이상의 기계적 특성과 함께 우수한 전기전도특성 및 열전도 특성으로 폭발적인 반향을 일으키고 있다[1-3].

복합재료 제조 연구는 초기에 주로 폴리머를 기지로 하여 합성하는 것이었으나, 탄소나노튜브 복합재료를 금속을 기지로 하여 제조한다면 이후 연구결과에 따라 재료 분야에 있어 획기적인 발전을 이룰 수 있는 잠재성이 있다. 특히, 기지를 경량금속인 알루미늄에 적용시킬 경우, 우수한 탄소나노튜브의 특성과 함께 경량화를 통한 적용분야 확대, 기존의 가공공정을 이용한 다양한 형상의 구조재 생산이 가능할 것으로 예상된다. 이러한 배경으로부터 본 연구에서는 경량금속인 알루미늄 합금을 기지로 하고 강화재로 탄소나노튜브를 첨가한 금속기지 나노복합재료를 제조하고자 하며, 분체 재료의 대표적인 가공법인 열간가압(Hot Pressing, HP)법과 방전플라즈마소결(Spark Plasma Sintering, SPS)법으로 복합재를 제조하여 그 기계적 특성과 마찰 및 마멸 특성을 비교 평가하였다. 이를 바탕으로 상대적으로 우수한 특성이 나타난 방전플라즈마소결 복합재의 탄소나노튜브 함량을 조절하여 탄소나노튜브의 함량에 따른 특성

†주저자 · 책임저자 : yzlee@skku.edu

을 비교평가 하였다.

2. 시편 및 실험

2-1. 가공법에 따른 특성 평가

탄소나노튜브에 산처리(Acid Treatment)를 수행하고 알루미늄 분말을 혼합한 후 20분간 초음파분해처리(Sonication)하는 방법으로 분산을 수행하였고, 분체재료의 대표적인 가공법인 열간가압(HP)법과 방전플라즈마소결(SPS)법으로 복합재를 가공하였다. 비커스 경도계를 이용하여 복합재의 좌우 1 mm 단위로 10회 경도를 측정하여 평균값을 구하였고 3점굽힘실험을 통하여 최대응력값을 산출하였다. Pin-on-disk type의 미끄럼마찰시험기를 이용하여 마찰시험을 수행하였고 시험조건은 60 rpm 회전속도에 2.94 N과 4.9 N의 하중을 부여하여 3시간동안 수행하였다. Fig. 1은 실험에서 사용한 마찰시험기의 개략도이다. 마찰계수를 구하고 마멸량을 산출한 후, 마멸면의 SEM 분석과 EDX분석을 통해 마멸 메커니즘을 규명하였다.

2-2. 탄소나노튜브의 함량에 따른 특성 평가

가공법에 따른 실험을 바탕으로 상대적으로 우수한 가공법인 방전플라즈마소결(SPS)법으로 복합재의 탄소나노튜브 함량을 조절하여 복합재를 가공하였다. 이전과 동일한 방법으로 경도를 측정하고, 동일한 타입의 마찰 시험기를 이용하여 마찰 시험을 수행하였다. 시험조건은 60 rpm 회전속도에 11.94 N의 하중을 부여하여 3시간동안 수행하였다. 동일하게 마찰계수를 구하고 마멸량을 산출한 후, 마멸면의 SEM 분석과 EDX 성분분석을 하였고, XPS 분석 장비를 이용하여 복합재 표면의 Survey scan을 통해 Carbon peak를 취하여 C1s Narrow scan을 하여 Carbon nanotube의 알루미늄 기지 내에서의 화학적 결합상태를 확인하였다.

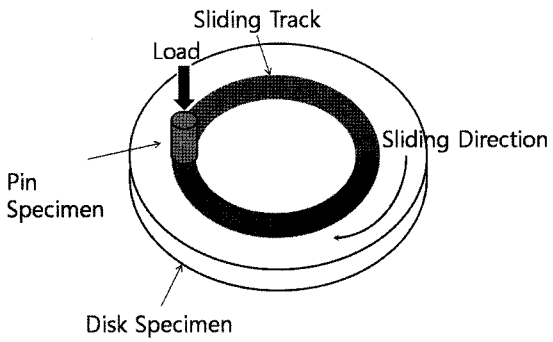


Fig. 1. Schematic diagram of pin-on-disk type wear tester.

3. 결과 및 고찰

3-1. 가공법에 따른 복합재의 마찰 마멸 특성

분체(粉體) 재료의 제조분야에 응용되는 대표적인 제조 방법인 HP법과 SPS가공법으로 알루미늄 탄소나노튜브 복합재를 제조하여 복합재의 경도, 항복강도를 측정하고 마찰 및 마멸 특성을 분석하였다. Table 1은 각 제조법에 따른 복합재의 경도값과 항복강도값, 실험 후 마멸량을 보여준다. SPS 가공법으로 가공할 경우, HP 가공법으로 가공한 복합재보다 경도가 큰 것을 알 수 있다. 이는 HP 가공법으로 복합재를 가공할 경우, 장시간 고온 상태에 시편이 노출되어 입자의 성장이 예상되는 반면, SPS 가공법은 자기 발열 작용을 활용한 급속 승온, 초고속 소결이므로 입자의 성장이 일어나지 않았기 때문이다[4,5]. 최대응력값 또한 경도와 유사한 경향을 보인다.

가공법에 따른 마멸량을 보면, 경도와 최대응력 측정값에서 보이는 경향과 유사하게 상대적으로 우수한 기계적 특성을 보이는 SPS 가공법으로 제조한 복합재의 마멸량이 적었고, 그에 반하여 HP 가공법으로 제조한 복합재는 마멸량이 매우 많음을 알 수 있다.

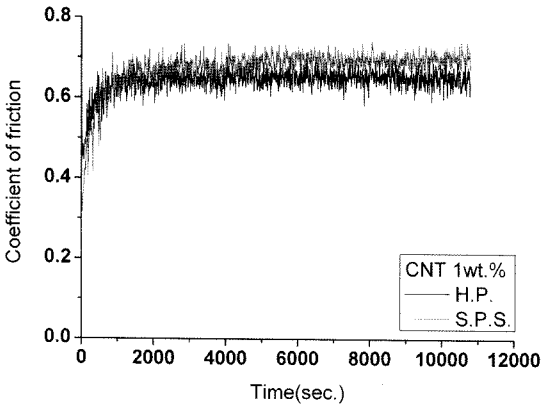
HP 복합재의 경우, 2.94 N 하중을 부여하여 실험하면 실험 기간동안 지속적으로 마찰에 의한 소음이 발생하였고, 4.9 N의 하중을 부여하여 실험할 경우 실험 시작 후 10~30분 사이에서 표면파괴 현상이 발생하면서 급격한 마멸이 진행되는 것을 관찰하였다. SPS 복합재의 경우는 간헐적으로 소음이 발생하였고, 하중을 증가하여도 표면파괴 현상이 발생하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 2(a)는 하중 2.94 N에서의 마찰계수를 비교한 그래프이다. 상대적으로 HP복합재의 경우가 실험시간 전반에 걸쳐 마찰계수가 높은 것을 알 수 있다. 하중을 4.9 N으로 증가시켜 실험을 수행한 Fig. 2(b)에서는 마찰계수를 통해 HP복합재의 표면파괴 현상을 확인할 수 있다.

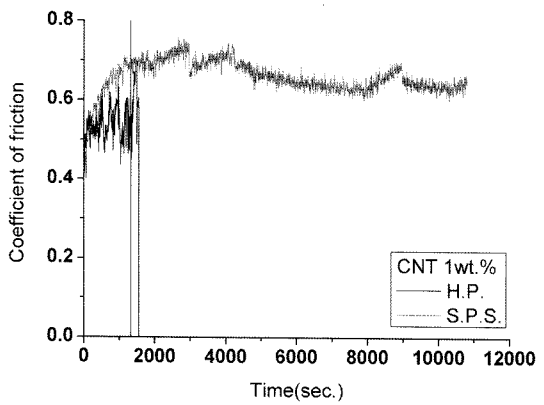
가공법에 따른 복합재의 마멸 특성을 분석하기 위하여 복합재의 SEM사진촬영과 EDX분석을 하여 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3의 1000배 SEM 사진을 보면 HP복합재와 SPS복합재의 입자 크기의 차이를 확인할 수 있다. 앞서 마찰계수 데이터를 통해 분

Table 1. Hardness, Maximum stress and Wear amounts of the composite according to fabrication method

	H.P.	S.P.S.
Hardness (HV)	39.3	46.1
Maximum Stress (MPa)	101.5	179.5
Wear Amounts (mg)	24.8	3.1

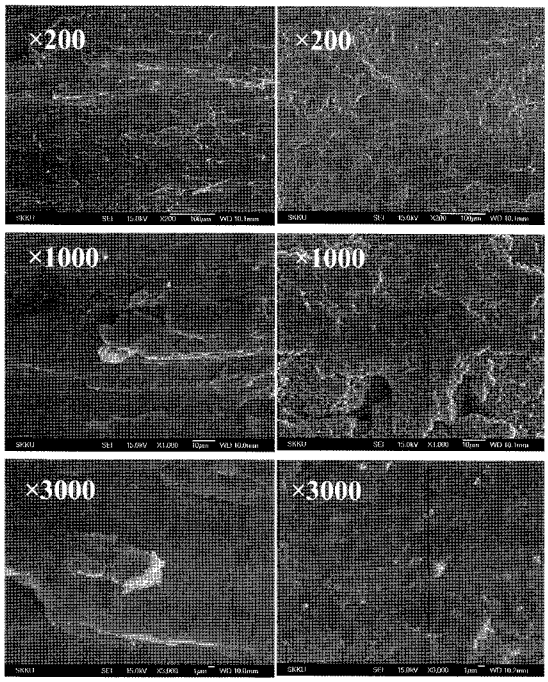


(a) - applied load : 2.94N



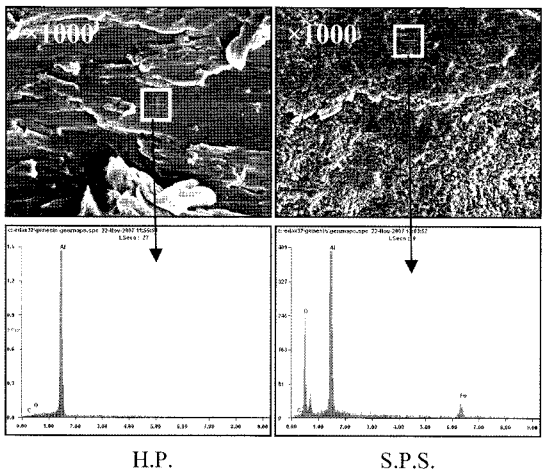
(b) - applied load : 4.90N

Fig. 2. Coefficient of friction of the composite according to fabrication method.



H.P. S.P.S.

Fig. 3. SEM micrographs of the composite.



H.P. S.P.S.

Fig. 4. EDX analyses of the composite after test.

석한대로 HP복합재의 경우 소음과 진동으로 인한 마멸면의 형상이 전반적으로 보이고 응착에 의해 떨어져 나온 미세입자들이 연삭을 일으키고, 피로에 의해 발생한 큰 입자의 연삭에 의한 마멸 현상이 두드러짐을 알 수 있다. 연삭부 주변으로 ploughing같은 소성변형의 흔적들도 많이 보이고 있어 주로 두 물체 연삭작용에 의해 마멸량이 높다고 할 수 있다. 이에 반해 SPS 복합재의 경우, 소음과 진동으로 인한 마멸면의 형상이 관찰되고 응착에 의한 소성 변형과 상대적으로 작은 입자들에 의한 세 물체 연삭작용에 의해 마멸량이 적다고 할 수 있다.

Fig. 4에 정리된 마멸면의 EDX 분석 데이터를 보면

HP복합재의 경우 심한 연삭마멸에 의해 산화막 형성이 거의 이루어지지 않았고 상대재인 Fe 성분이 전혀 관찰되지 않은 것으로 미루어보아 응착에 의한 물질전이가 발생하지 않았다고 볼 수 있다. SPS 복합재의 경우 HP 복합재에 비해 산소 성분이 많이 검출되어 산화막 형성이 활발하였음을 예상할 수 있다. 이로 인해 형성된 산화층은 연속적으로 깨어져서 산화된 금속 마멸 입자와 표면으로부터 제거된 산화층으로부터 기원하는 경한 산화 입자에 의한 모재의 연삭이 수 차례 다시 이루어졌다고 할 수 있다. Fe 성분 또한 많은 양이 검출되어 응착에 의한 물질전이 역시 활발하였음을 알 수 있다.

3-2. SPS 가공법으로 가공한 복합재의 탄소나노튜브 함량에 따른 마찰마멸 특성

3.1의 분석 결과를 통해 SPS가공법으로 가공한 복합재의 마찰, 마멸 특성과 경도, 응력 등의 기계적 특성이 HP 가공법으로 가공한 복합재에 비해 우수함을 알 수 있었다. 이를 바탕으로 SPS가공법으로 가공한 복합재의 탄소나노튜브 함량을 0 wt.%, 1 wt.%, 3 wt.%, 5 wt.%의 값으로 조절하여 탄소나노튜브 함량에 따른 복합재의 마찰 마멸 특성을 분석해 보았다.

탄소나노튜브의 함량에 따른 경도를 Fig. 5에 나타내었다. 순수 알루미늄에 비해 탄소나노튜브를 첨가한 복합재들의 경도가 높은 것으로 보아 탄소나노튜브의 첨가로 강화제로서의 탄소나노튜브의 효과를 알 수 있다. 소량의 탄소나노튜브를 첨가하면 알루미늄 기지내의 미세한 보이드들을 채우는 역할을 하기 때문에 경도가 높아지지만 탄소나노튜브의 함량이 증가하면 보이드들을 채우고 남은 탄소나노튜브들이 알루미늄 입자와 엉키게 되는 괴상집적 현상(conglomeration)이 발생하여 소결을 방해할 뿐만 아니라 결함(defect)의 원인이 된다[6]. 그리하여 경도가 점차적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 6은 탄소나노튜브의 함량에 따른 마멸량을 나타내는데 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 경도가 높으면 마멸량도 감소하는 경향을 보인다.

Fig. 7은 탄소나노튜브 함량에 따른 복합재 마멸면의 SEM 사진이다. (a)~(d)는 200배 확대사진으로 전반적으로 응착마멸현상과 응착마멸에 의해 발생한 작은 입자들의 연삭 마멸 현상이 보인다. (c) 3%와 (d) 5%에서는 특히 곳곳에 표면파괴가 심하게 발생한 것을 관찰할 수 있다. (e)~(h)는 1,000배 확대한 사진들로 작은 입자에 의한 연삭 마멸이 보이는 상부와 입자의 응집을 확인할 수 있는 하부로 분류하여 촬영한 사진이다. 하부는 입자의 응착에 의한 마멸 현상과 산화마멸의 형태를 나타내고 있다. (f) 1 wt.%에서 (g) 3 wt.%를 지나 (h) 5 wt.%로 갈수록 입자 성장을 볼 수 있으며 순수알루미늄과 비슷한 형상으로 진전되고

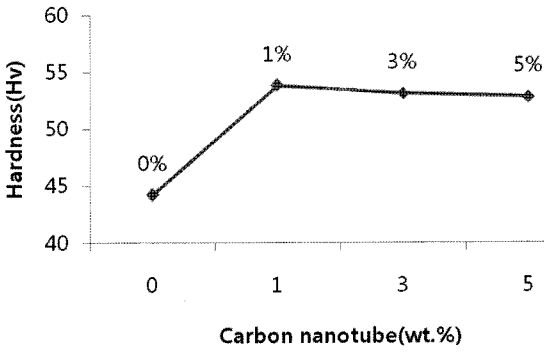


Fig. 5. Hardness of the composite according to CNT content (wt.%).

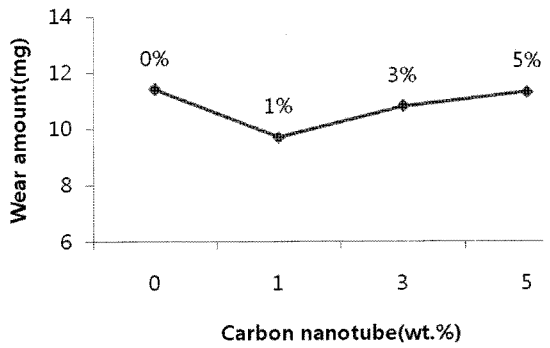
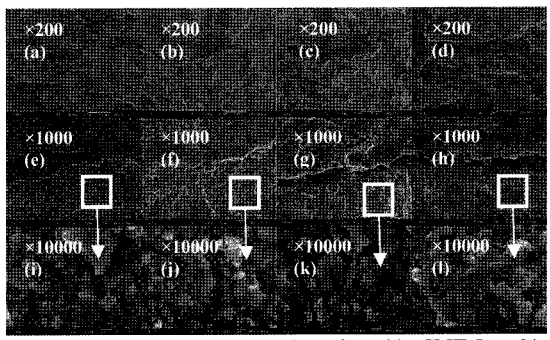


Fig. 6. Wear amount of the composites according to CNT content (wt.%).



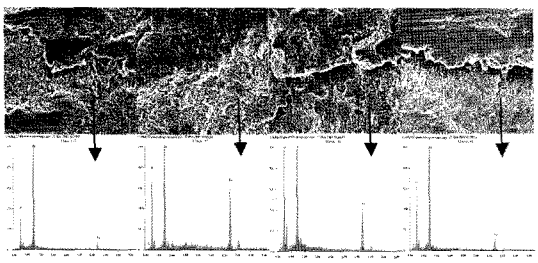
CNT 0 wt.% CNT 1 wt.% CNT 3 wt.% CNT 5 wt.%

Fig. 7. SEM micrographs of the worn surfaces of the composites according to CNT content after test.

있음이 보여진다. (i)~(l)은 (e)~(h)의 응집 입자부분을 10,000배 확대한 사진들로 (j) 1 wt.%에서는 (i) 순수 알루미늄에서 관찰되는 보이드들이 채워져 있는 것을 확인할 수 있고, (k) 3 wt.%에서는 탄소나노튜브의 함량이 높은 편이어서 덩어리진 입자들과 많은 보이드들을 관찰할 수 있다. (l) 5 wt.%에서는 탄소나노튜브의 함량이 더욱 많기 때문에 3 wt.%에 비해 더욱 큰 덩어리 입자들을 확인할 수 있고 결합 에너지가 약한 이 덩어리 입자들이 떨어져나가 탄소나노튜브의 함량이 증가할수록 마멸량이 높아진다고 볼 수 있다. 이는 탄소나노튜브의 함량이 높아짐으로 인해 괴상집적된 약한 결합력을 가지는 탄소 덩어리와 Al_4C_3의 영향으로 보인다[7,8].

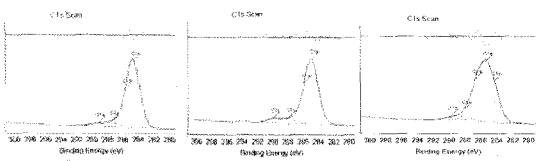
Fig. 8은 탄소나노튜브 함량에 따른 복합재 마멸면의 EDX 분석결과 사진이다[6]. (a)에 각 마멸면 하부의 성분을 분석해 본 결과 (b)에서 산소(O)성분을 보면 1 wt.%가 가장 적었고 함량이 증가할수록 산소 성분도 증가하여 산화막 생성과 깨어짐의 반복으로 인한 산화마멸이 활발히 발생함을 예상할 수 있다. 철(Fe) 성분을 보면 상대적으로 1 wt.%에서 가장 높게 나타났는데 이를 통해 응착 마멸이 발생하여 물질전이가 활발히 진행되었음을 알 수 있다.

Fig. 9는 탄소나노튜브를 1,3,5 wt.% 혼합한 복합재의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)분석그래프이다. 1 wt.%, 3 wt.%, 5 wt.% 순으로 그라파이트의



CNT 0 wt.% CNT 1 wt.% CNT 3 wt.% CNT 5 wt.%

Fig. 8. EDX analyses of the worn surfaces of the composites according to CNT content.



CNT 1 wt.% CNT 3 wt.% CNT 5 wt.%

Fig. 9. XPS analyses of composites according to CNT content.

피크(peak)가 줄어들고 있는 것을 볼 수 있다. 고체 윤활제로서의 기능을 하는 그라파이트의 감소는 마찰계수와 마멸량의 증가를 예상할 수 있고, 특히 탄소나노튜브의 함량이 높은 5 wt.%의 경우 Al_4C_3의 피크(peak)가 나타난 것을 확인할 수 있다. Al_4C_3의 생성은 침상의 Al_4C_3들이 복합재 경도의 급격한 감소를 초래하고 마멸량을 증가시키는 것을 의미한다[6]. 이 Al_4C_3의 영향으로 5 wt.%에서 마멸량이 가장 높게 나타난 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 경량금속 알루미늄 기지의 탄소나노튜브 복합재를 제조하는 데 있어 분체 재료의 대표적인 가공방법인 열간가압(HP)과 방전플라즈마소결(SPS) 가공법을 비교하여 방전플라즈마소결(SPS)법이 우세함을 규명하였다. 또한 탄소나노튜브의 함량에 따른 마찰, 마멸 특성을 분석하였다.

본 논문의 결과는 다음과 같다.

1. 열간가압(HP) 복합재의 경우 2.94 N의 작은 하중에서 마멸실험 전반에 걸쳐 소음과 진동을 동반하였고 피로로 인한 큰 입자와 응착에 의해 발생한 작은 입자에 의한 연삭 마멸 위주의 마멸현상이 나타난 것으로 보아 두 물체 연삭(Two Body Abrasion) 마멸 메커니즘이 지배하여 마멸량이 높다고 할 수 있다. 4.9N으로 하중을 높이면 약 1,000초 전후에 표면파괴 현상이 발생하였다.

그에 반해 방전플라즈마소결 (SPS) 복합재의 경우 표면 파괴 현상이 발생하지 않았고, 응착에 의한 소성변형과 상대적으로 작은 입자들에 의한 세 물체 연삭(Three Body Abrasion) 마멸 메커니즘에 의해 마멸량이 적다고 할 수 있다.

2. 탄소나노튜브의 첨가로 경화제로서의 특성을 볼 수 있었으나 3 wt.%, 5 wt.%로 함량을 증가시킬수록 경도와 응력이 감소하고 마찰계수와 마멸량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 전반적으로 응착마멸현상과 응착마멸에 의해 발생한 작은 입자들의 연삭 마멸현상이 보이고 상대재의 물질전이가 많이 발생하였고, 산화 마멸 또한 확인하였다. 특히 XPS 분석을 통해 5 wt.%의 복합재에서 Al_4C_3의 피크(peak)가 존재하는 것으로 보아, 이로 인한 침상의 Al_4C_3들이 복합재 경도의 급격한 감소를 초래하고 마멸량을 증가시킨다는 것을 알 수 있다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소의 지원(과제번호:ADD-06-09-05)에 의하여 수행되었습니다.

참고 문헌

1. Sumio Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", *Nature*, Vol. 354, pp. 56-58, 1991.
2. 이영희, "탄소나노튜브의 물성과 이해", 새물리, 제 51권, pp. 84-144, 2005.
3. 소대섭외 3인, "탄소나노튜브", 한국과학기술정보연구원, 2002.
4. M.Tokita, "Trend in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology", *J. Powder Tech.*, Japan, Vol. 30, pp. 790, 1993.
5. K.S.Cho, S.Kim, S.H.Beak, H.J.Choi, and J.G.Lee, "The Effect of La-silican Oxynitride on the Densification of Si3N4 Ceramics by Spark Plasma Sintering", *J. Kor. Cerm. Soc.*, Vol. 38, pp. 687, 2001.
6. William J. Clegg, "Role of Carbon in the Sintering of Boron-Doped Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, pp. 1039, 2000.
7. G-D. Zhan, J.D. Kuntz, J. Wan, and A.K. Mukherhee, *Nat. Mater.*, Vol. 2, pp. 38-42, 2003.
8. L.M. Tham, M. Gupta, and L. Chen, *Acta Mater.*, Vol. 49, pp. 3243-3253, 2001.