

'12 춘계학술대회 우수 논문

액상가압공정을 이용한 CNF/Mg 복합재료의 제조 및 특성평가

김희봉**, 이상복*, 이진우*, 이상관*, 김양도**

Fabrication and Characterization of CNFs/Magnesium Composites Prepared by Liquid Pressing Process

Heebong Kim **, Sangbok Lee **, Jinwoo Yi *, Sangkwan Lee *, and Yangdo Kim **

ABSTRACT

Carbon nano fibers (CNFs) reinforced magnesium alloy (AZ91) matrix composites have been fabricated by liquid pressing process. In order to improve the dispersibility of CNFs and the wettability with magnesium alloy melt, CNFs were mixed with submicron sized SiC particles (SiC_p). Also, the mixture of CNFs and SiC_p were coated with Ni by electroless plating. In liquid pressing process, AZ91 melts have been pressed hydrostatically and infiltrated into three reinforcement preforms of only CNFs, the mixture of CNFs and SiC_p (CNF+SiC_p), and Ni coated CNFs and SiC_p ((CNF+SiC_p)/Ni). Some CNFs agglomerates were observed in only CNFs reinforced composite. In cases of the composites reinforce with CNF+SiC_p and (CNF+SiC_p)/Ni, CNFs were dispersed homogeneously in the matrix, which resulted in the improvement of mechanical properties. The compressive strengths of CNF+SiC_p and (CNF+SiC_p)/Ni reinforced composites were 38% and 28% higher than that of only CNFs composite.

초 록

본 연구에서는 액상가압공정을 이용하여 탄소나노섬유(carbon nano fiber, CNF)를 강화재로 하는 AZ91 마그네슘 복합재를 제조하였다. CNF의 분산성 및 마그네슘 합금 용탕과의 젖음성을 향상시키고자 CNF를 마이크로 크기의 실리콘 카바이드 입자(silicon carbide particle, SiC_p)와 혼합하였다. 또한, CNF와 SiC_p의 혼합분말에 무전해도금법으로 니켈을 코팅하였다. 액상가압공정에서 AZ91 용탕은 무처리된 CNF, CNF와 SiC_p의 혼합분말(CNF+SiC_p), 니켈 코팅된 CNF와 SiC_p의 복합분말((CNF+SiC_p)/Ni)과 같이 세 종류의 강화재로 정수압에 의해 함침하여 복합재를 제조하였다. 무처리된 CNF 강화 복합재료에서는 일부 CNF 응집체가 관찰되었으나 CNF+SiC_p 및 (CNF+SiC_p)/Ni 강화 복합재에서는 CNF가 기지재 내에 균일하게 분산되었음을 확인하였다. 압축시험 결과, CNF+SiC_p 및 (CNF+SiC_p)/Ni 강화 복합재의 압축강도가 무처리된 CNF 강화 복합재보다 각각 38%와 28% 향상되었다.

Key Words : 탄소나노섬유(carbon nano fiber), 마그네슘 복합재(Mg composite), 액상가압공정(liquid pressing process), 젖음성(wettability), 압축강도(compressive strength)

1. 서론

최근 자동차, 항공 등 수송산업 분야에서는 기존의 화석

에너지 고갈로 인해 에너지 절감 및 고연비의 중요성이 대두되고 있다. 이러한 이유로 운송수단의 경량화가 필수적이며, 이를 위해 기존 소재의 성능한계를 극복하여 경량화 및 고강

2012년 춘계학술대회 우수논문(무심사)

* 한국기계연구원 부설 재료연구소

*+ 한국기계연구원 부설 재료연구소, Corresponding author(E-mail:leesb@kims.re.kr)

** 부산대학교 재료공학과

도, 고강성의 혁신적인 소재 개발이 요구되고 있다. 금속 복합재료는 철에 비해 가벼우면서도 우수한 강도/강성, 내마모, 내열, 치수안정성으로 인해 자동차, 항공, 전자 등의 분야에서 구조 및 기능성 소재로 응용이 가능하다[1]. 특히 마그네슘 기지 금속 복합재료는 경량금속 중에서도 비중이 매우 낮을 뿐만 아니라 우수한 비강도, 비강성을 가지므로 경량 구조용 복합재료에 적용이 가능하다[2]. 최근 가벼우며, 우수한 열적 및 전기적 특성과 함께 기계적 특성을 가지는 탄소나노튜브(carbon nano tube, CNT), 탄소나노섬유(carbon nano fiber, CNF), 그래핀(graphene) 등의 탄소나노소재의 개발로 복합재료 분야에서도 기존 소재 대비 우수한 특성과 새로운 성능을 구현하는 연구가 활발하게 진행되고 있으며[3], 마그네슘 기지 복합재료에 강화재로 적용되면 우수한 비강도 및 비강성을 가지는 금속 복합재료의 개발이 가능할 것이다.

탄소나노소재는 산화 분위기에서의 낮은 안정성, 금속과의 낮은 젖음성(wettability), 반데르발스 인력(van der Waals interaction)에 의한 강한 응집성으로 인해 균일 분산된 복합재를 제조하는 것은 매우 어렵다[4]. 이러한 이유로 탄소나노소재/금속 복합재는 대부분 나노카본의 균일 분산이 가능한 분말 야금법(powder metallurgy)으로 제조되고 있다. 하지만, 공정이 복잡하고 제조 비용이 많이 드는 단점이 있을 뿐만 아니라 마그네슘 기지 복합재료의 경우 마그네슘 분말의 폭발성으로 인해 적용이 어려운 실정이다. 또 하나의 복합재료 제조법으로 교반 주조법(stir casting)이 있으나 나노카본의 직접적인 분산이 어려워 분말야금법을 이용하여 1차 분산된 중간재를 제조한 후 교반 주조법으로 복합재를 제조하므로 이 또한 비용이 많이 들고 복합재의 나노카본 함유율이 수 % 이하로 제한되는 단점이 있다. 그리하여 최근 상대적으로 공정이 간단한 액상법으로 금속 복합재를 제조하는 것이 고려되고 있으며, 특히 액상가압공정은 정수압의 원리를 이용하여 낮은 가압력으로 복합재 제조가 가능하며, 복합재의 대형화가 가능한 장점이 있다[5].

본 연구에서는 액상가압공정을 이용하여 무처리된 탄소나노섬유를 강화재로 하는 AZ91 마그네슘 복합재를 제조하였고, 탄소나노섬유의 분산성 및 기지 금속과의 젖음성을 향상시키고자 탄소나노섬유와 실리콘 카바이드 입자(silicon carbide particle, SiC_p)를 혼합한 CNF+SiC_p 혼합분말, CNF+SiC_p 혼합분말에 니켈(Nickel, Ni)을 무전해도금한 (CNF+SiC_p)/Ni 복합분말을 강화재로 하는 AZ91 마그네슘 복합재료를 제조하였다. 그리고 제조된 복합재료의 미세조직 분석을 통해 강화재에 따른 분산성 및 젖음성을 확인하였고, XRD를 이용하여 상분석을 하였다. 또한 압축 강도 측정을 통해 기계적 물성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 재료

Table 1 Thermo-mechanical properties of AZ91 magnesium alloy, CNF, and SiC_p

	AZ91 Mg[7]	CNF[8]	SiC _p [7]
Density(g/cm ³)	1.81	2.0	3.17
Diameter(nm)	-	~150	500
Tensile strength(MPa)	230	~ 3000	-
Tensile modulus(GPa)	45	~240	420
Thermal conductivity (W/mK)	73	~1200	170
CTE(ppm/K)	26	~0	4

CNF 입자강화 Mg 복합재료 제조에 사용된 CNF는 Showa Denko 社의 VGCF-H이며, SiC_p는 Nilaco 社의 0.5 μm 직경을 가지는 분말을 사용하였다. 무처리된 CNF, CNF와 SiC_p를 혼합한 CNF+SiC_p 혼합분말, CNF+SiC_p 혼합분말에 Ni을 코팅한 (CNF+SiC_p)/Ni 복합분말을 각각 강화재로 사용하였고 기지재는 AZ91 주조용 마그네슘 합금을 사용하였다. (CNF+SiC_p)/Ni 복합분말은 동일 부피의 CNF와 SiC_p 입자를 교반이 가능한 도금욕조에 투입한 후, 무전해도금법으로 제조하였다[6]. 기지재와 강화재의 열적, 기계적 물성을 Table 1에 나타내었다.

2.2 CNF/Mg 복합재 제조

12 Vol.%의 무처리된 CNF, CNF와 SiC_p를 혼합한 CNF+SiC_p 혼합분말, CNF+SiC_p 혼합분말에 Ni을 코팅한 (CNF+SiC_p)/Ni 복합분말을 각각의 금형 내부에 AZ91 기지금속과 함께 적층한 후 695°C에서 액상 가압하여 CNF/Mg 복합재를 제조하였다.

2.3 CNF/Mg 복합재 특성 평가

액상가압공정에 의해 제조된 CNF/Mg 복합재의 건전성을 평가하기 위해 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-6700F, JEOL)을 이용한 미세조직을 분석하였다. X선 회절 분석기(Horizontal X-ray Diffractometer, D/Max 2200, Rigaku)를 이용하여 제조된 복합재의 상을 분석하였으며, 기계적 물성 평가를 위해 만능 시험기(Universal Testing Machine, 5882 model, Instron)를 이용하여 압축 시험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 액상가압공정 해석

Fig. 1에 나타난 것과 같이 액상가압공정은 금속을 용융시켜 강화재에 가압 함침시키는 복합재 제조법으로 정수압의 원리를 이용하여 낮은 가압력으로 복합재 제조가 가능하고 대형 복합재 제조에도 유리한 장점을 가지고 있다.

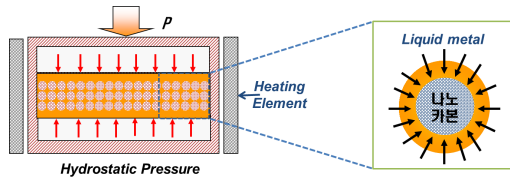


Fig. 1 Schematic diagram of liquid pressing process.

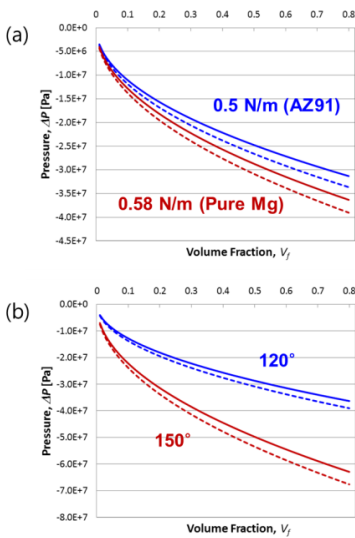


Fig. 2 Calculated infiltration pressures of liquid pressing process of carbon nano fibers/Mg composite as the functions of (a) surface tension and (b) contact angle.

본 연구에서는 액상가압공정에서의 가압력을 결정하기 위해 마그네슘 용탕의 표면장력, 마그네슘과 나노카본과의 접촉각 등의 인자를 고려하여 이론적 최소 요구 가압력을 예측하였다[9]. Fig. 2 (a)는 Mg과 AZ91 Mg 합금과의 표면장력에 따른 요구 가압력, (b)는 기지재와 강화재 간의 접촉각에 따른 요구 가압력을 예측 및 비교한 것이다. AZ91 Mg 합금의 표면장력은 Mg의 표면장력[10]보다 작은 값을 가지며, 표면장력이 작을수록 액상 가압공정에서의 함침 요구 가압력이 감소하여 상대적으로 작은 가압력으로 건전한 복합재 제조가 가능한 것을 알 수 있다. 또한, Mg 용탕과 강화재 사이의 접촉각은 graphite의 경우 150°이며[11] silicon carbide는 120°로[12] 상대적으로 낮은 가압력으로 복합재 제조가 가능한 것을 이론적 계산으로 확인하였다. 따라서 기지재를 AZ91 마그네슘 합금, 강화재를 CNF와 SiC_p를 혼합한 CNF+SiC_p 혼합분말로 사용하면 가압력 제어가 용이하며, 작은 가압력으로 복합재 제조가 가능한 것을 확인할 수 있다.

3.2 (CNF+SiC_p)/Ni 무전해도금

CNF의 강한 응집성 및 금속과의 낮은 젖음성을 향상시키고 기지재와의 건전한 계면결합을 이루고자 상대적으로 젖음성이 우수한 SiC_p와의 혼합분말에 Ni 무전해도금을 하였다.

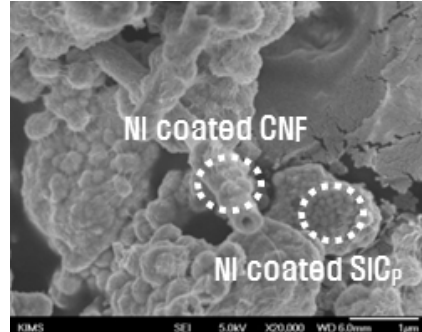


Fig. 3 FEG-SEM image of (CNF+SiC_p)/Ni powders fabricated by electroless plating method.

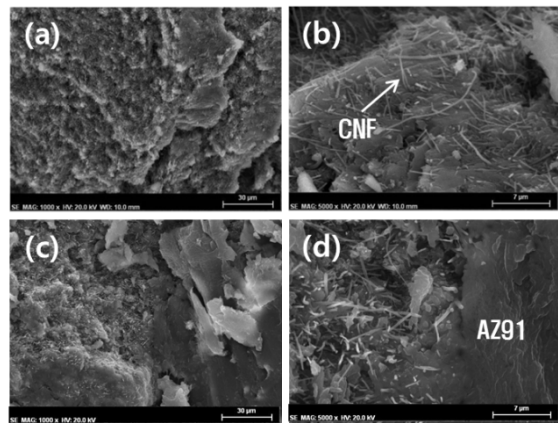


Fig. 4 SEM images of CNF/AZ91 composite; (a) and (b) sound area, (c) and (d) agglomerates of CNFs.

Fig. 3은 CNF+SiC_p 혼합분말에 무전해도금을 통해 Ni를 코팅한 (CNF+SiC_p)/Ni 복합분말의 FEG-SEM 이미지를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 CNF 및 SiC_p 표면에 Ni이 균일하게 코팅된 것을 관찰할 수 있다.

3.3 CNF/Mg 복합재의 미세조직 분석

Fig. 4 (a)와 (c)는 CNF/AZ91 복합재의 SEM 저배율 이미지를 나타낸 것이며, (b)와 (d)는 SEM 고배율 이미지를 나타낸 것이다. CNF/AZ91 복합재는 일부분에서 Mg이 함침되지 않고 CNF가 응집된 형상이 관찰된다. 이는, CNF의 반데르발스 인력에 의한 강한 응집성으로 인해 AZ91 용탕이 CNF 사이에 원활하게 함침되지 못했기 때문이다. Fig. 5 (a)는 CNF+SiC_p/AZ91 복합재, (c)는 (CNF+SiC_p)/Ni/AZ91의 SEM 저배율 이미지를 나타낸 것이며, (b)와 (d)는 각각의 SEM 고배율 이미지를 나타낸 것이다.

CNF+SiC_p/AZ91 복합재는 CNF와 SiC_p를 혼합함으로써, SiC_p가 CNF의 응집을 방해하는 효과로 인해 CNF가 응집된 형상 없이 균일 분산된 건전한 복합재가 제조된 것을 확인할

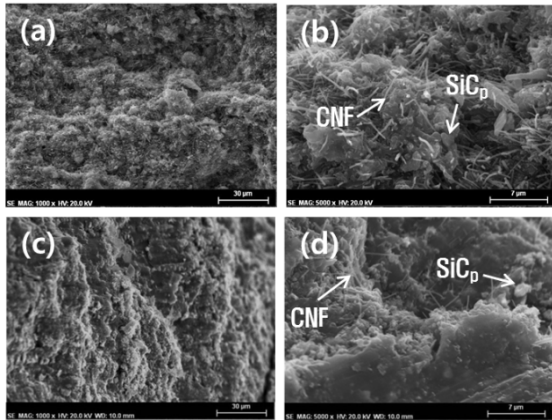


Fig. 5 SEM images of CNF/AZ91 composites; (a) and (b) CNF+SiC_p/AZ91 composite, (c) and (d) (CNF+SiC_p)/Ni/AZ91 composite.

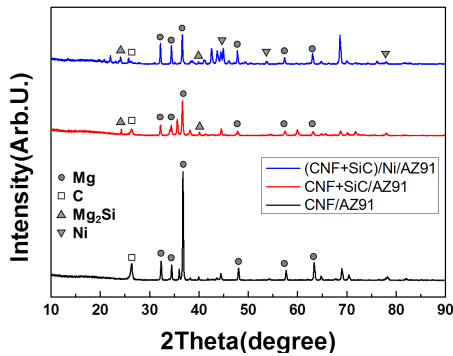


Fig. 6 XRD patterns of AZ91 composites with three different reinforcements.

수 있었다. (CNF+SiC_p)/Ni/AZ91 복합재 또한, 전체적으로 강화재와 기지재가 균일 함침되어 함침성과 분산성이 향상된 것을 관찰할 수 있었다. 이는 CNF보다 상대적으로 AZ91과의 접촉각이 작은 SiC_p의 첨가 및 강화재 표면에 코팅된 Ni로 인해 액상의 마그네슘 기지와 젖음성이 향상되고 강화재 간의 응집성이 약화되어 강화재가 균일 분산되었음을 의미한다.

3.4 CNF/Mg 복합재의 상 분석

Fig. 6은 CNF/AZ91, CNF+SiC_p/AZ91, (CNF+SiC_p)/Ni/AZ91 복합재의 X선 회절 분석에 의한 결과이다. XRD 분석 결과 모든 시편에서 C (Carbon)이 검출되었다. 이는 CNF가 고온 성형공정에서 손상되지 않았음을 의미한다. 또한, CNF+SiC_p/AZ91 및 (CNF+SiC_p)/Ni/AZ91 복합재에서는 SiC_p와 AZ91의 반응에 의해 Mg₂Si 상이 형성되었음을 확인할 수 있었으며, (CNF+SiC_p)/Ni/AZ91 복합재에서는 Ni 코팅에 의한 Ni 상을 확인할 수 있었다. 결과적으로 이를 통해 CNF+SiC_p 혼합분말과 (CNF+SiC_p)/Ni 복합분말 강화 복합재가 건전하게 제조되었음을 확인할 수 있었다.

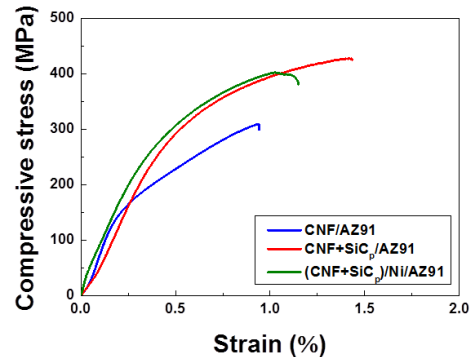


Fig. 7 Compressive stress-strain curves of AZ91 composites with three different reinforcements.

3.5 CNF/Mg 복합재의 기계적 물성 평가

Fig. 7은 CNF/Mg 복합재의 압축강도를 나타낸 그래프이며, Table 2는 강화재의 종류에 따른 복합재의 최대 압축강도 (Ultimate Compressive Strength, UCS) 값을 나타내었다. 압축강도 시험 결과 CNF/AZ91 복합재는 309 MPa, CNF+SiC_p/AZ91 복합재는 428 MPa, (CNF+SiC_p)/Ni/AZ91 복합재는 401 MPa의 최대 압축강도를 나타내었으며, CNF+SiC_p/AZ91 및 (CNF+SiC_p)/Ni/AZ91 복합재는 무처리된 CNF/AZ91 복합재의 압축강도 대비 각각 38 %, 28 % 압축강도가 향상되었다. SiC_p의 첨가로 인한 CNF 분산성 향상, Ni 코팅에 의한 기지재와의 젖음성 향상으로 인해 AZ91 기지재 사이에 강화재가 균일하게 분포된 건전한 복합재 제조를 통해 강도 향상 효과를 확인할 수 있었다.

Table 2 Ultimate compressive strengths of AZ91 composites with three different reinforcements

Test type	Specimen	UCS (MPa)
Compressive test	CNF/AZ91	311
	CNF+SiC _p /AZ91	428
	(CNF+SiC _p)/Ni/AZ91	401

6. 결론

액상가압공정을 이용하여 무처리된 CNF, CNF+SiC_p 혼합분말 및 무전해도금법으로 CNF+SiC_p 입자의 표면에 Ni이 코팅된 (CNF+SiC_p)/Ni 복합분말을 강화재로 이용하여 건전한 AZ91기지 복합재료를 제조하였다.

미세조직 분석 결과 무처리된 CNF/AZ91 복합재는 일부 함침된 부분과 CNF 응집영역이 관찰되었으나 CNF+SiC_p/AZ91 및 (CNF+SiC_p)/Ni/AZ91 복합재는 미함침된 부분없이 균일하게 함침된 형상을 관찰할 수 있었다. 또한, 기계적 물성 평가를 통해 무처리된 CNF 강화 복합재에 비해 CNF+SiC_p 혼

합분말 및 (CNF+SiC_p)/Ni 복합분말 강화 복합재료의 압축강도가 향상되었음을 확인하였다. 이는 SiC_p 첨가와 Ni 코팅이 마그네슘 기지 복합재료의 액상 성형성 및 물성 향상에 효과가 있음을 보여준다.

후 기

본 연구는 지식경제부 WPM(World Premier Materials) 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) Abbasipour, B., Niroumand, B., and Monir Vaghefi, S.M., "Compcasting of A356-CNT composite," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 20, 2010, pp. 1561-1566.
- 2) Jeon, E.K., Kim, K.C., Choi, I.D., Park, I.M., "Microstructure and Properties of Squeeze Cast AZ91Mg-(Y, Nd)/Al₂O₃ Metal Matrix Composites," *Journal of The Korean Society for Composite Materials*, Vol. 9, No. 2, 1996, pp. 15-22.
- 3) Molina-Aldareguia, J.M., and Elizalde, M.R., "Metal Matrix Composites reinforced with nano-size reinforcements," *Composites Science and Technology*, Vol. 70, 2010, pp. 2227.
- 4) Park, Y.H., Cho, K.M., Park, I.M., Park, Y.H., "Fabrication and mechanical properties of magnesium matrix composite reinforced with Si coated carbon nanotubes," *Procedia Engineering*, Vol. 10, 2011, pp. 1446-1450.
- 5) Lee, S.B., Lee, S.K., Lee, S., and Kim, N.J., "Microstructure and mechanical properties of two continuous-fiber-reinforced Zr-based amorphous alloy composites fabricated by liquid pressing process", *Metal & Mater. Trans. A*, Vol. 39, pp. 763-771.
- 6) Park, K.Y., Lee, S.B., Kim, J.B., Yi, J.W., Lee, S.K., Han, J.H., "Fabrication and Microstructure of Metal-Coated Carbon Nanofibers using Electroless Plating," *Journal of The Korean Society for Composite Materials*, Vol. 20, No. 5, 2007, pp. 43-48.
- 7) Matweb Material Property Data, <http://www.matweb.com>.
- 8) Showa Denko Carbon, INC, <http://www.sdkc.com>.
- 9) Jang, Y.H., Kim, S.S., Jung, Y.C., and Lee, S.K., "Tensile behavior of carbon nano-fiber-reinforced Cu composite using the liquid infiltration process," *Metal & Mater. Trans. A*, Vol. 36, 2005, pp. 217-223.
- 10) International Magnesium Association, <http://www.intlmag.org>.
- 11) Uozumi, H., Kobayashi, K., Nakanishi, K., Matsunaga, T., Sakamoto, H., Mekuchi, Y., Kuno, M., Tsukada, T., Shinozaki, K., Masuda, C., and Yoshida, M., "Compressive deformation of MWCNT porous preform during infiltration of aluminum or magnesium alloy", 16TH ICCM.
- 12) Zhang, D., Shen, P., Shi, L.X., Lin, Q.L., and Jiang, Q.C., "Wetting and evaporation behaviors of molten Mg on partially oxidized SiC Substrates", *Applied Surface Science*, Vol. 256, 2010, pp. 7043-7047.