나노구조 SiC-Graphene 복합재료 금속소결

손인진*

전북대학교 신소재공학부 수소연료전지 연구센터

Rapid Sintering of Nanocrystalline SiC-Graphene Composites

In-Jin Shon*

Division of Advanced Materials Engineering, the Research Center of Hydrogen Fuel Cell, Chonbuk National University, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

Abstract: The low mechanical properties of SiC limit its wide application despite many attractive properties. To improve the mechanical properties, a second phase has been generally added to make a nanostructured composite. In this respect, graphene was evaluated as the reinforcing agent of SiC. SiC-graphene composites were sintered within 2 min by high-frequency induction heating under a pressure of 80 MPa. The rapid consolidation method allowed the retainment of the nano-scale microstructure by inhibiting the grain growth. The effect of graphene content on the microstructure and hardness of the SiC-graphene composite was investigated using FE-SEM and Vickers hardness tester.

(Received June 1, 2016; Accepted July 18, 2016)

Keywords: sintering, composites, nanostructured materials, mechanical properties

1. 서 론

탄화규소(SiC)는 우수한 고온 내 산화성, 높은 탄성 계수 (59.5×10^6 psi)와 낮은 밀도(3.1 g cm^{-3})의 특성을 갖고 있기 때문에 방위산업재료, 고온 구조재료, 및 고온 발열체로 현재 널리 상용되고 있다. 하지만 많은 금속 탄화물의 경우와 같이 연성-취성 전이온도 이하에서 파괴인성이 낮은 단점과 경도를 향상시켜야 하는 문제가 있다. 공업적으로 폭 넓게 사용하기 위해서 기계적 성질을 향상시키는 방법으로는 경도가 높은 제 2상을 첨가해서 복합재료를 제조하는 방법과 나노구조를 갖는 재료를 제조하는 방법이 있다 [1,2]. 첨가할 제 2상으로는 그래핀(graphene)이 적합한 것으로 보고되고 있다 [3]. 그래핀은 2004년도에 흑연을 스카치 테이프(scotch tape)로 한 층씩 분리해서 제조한 후, 금속, 세라믹 및 고분자 재료의 기계적, 전기적, 열적 특성을 향상시키는데 적합한 재료로 평가되고 있다 [4-7]. 복합재료에서 그래핀은 균열 전파를 억제시켜서 파괴인성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다 [8]. 또한 나노재료는 우수한 강도, 경도와 동시에 높은 파괴인성을

나타내기 때문에 최근에 많은 연구자들이 연구를 진행하고 있다 [9,10].

나노 분말은 현재 여러 가지 방법(연소합성, 전기 폭발방법, 공침법, 및 고에너지 볼 밀링(high energy ball milling)에 의해 제조되고 있다 [11,12]. 이들 중에서 고에너지 볼 밀링 방법은 밀링 도중에 분말이 합성되기도 하고, 분말의 미세화, 분말에 많은 결함과 스트레인(strain)이 도입되어서 소결 온도가 낮아진다 [13]. 그러나 소결 전 분말이 매우 미세하여도 고온에서 장시간 가열하는 기존의 소결 방법에서는 가열 도중에 결정립 성장이 일어나기 때문에 나노구조를 갖는 재료를 제조하기 어렵다. 따라서 결정립 성장을 억제하기 위해서는 저온에서 빠른 시간내에 소결해야 한다. 이런 관점에서 고주파유도 가열 소결 장치가 개발되었다. 소결 기구는 유도전류를 분말에 가하면 분말의 접촉점에서 높은 주열 열(Joule's heat) 발생으로 급속가열과 접촉점에서 원자의 확산이 빠르고, 전기장 하에서 원자의 확산이 용이하고, 젖음성이 향상되기 때문으로 보고되고 있다 [14-16].

본 연구에서는 SiC와 그래핀 분말을 고 에너지 볼 밀링으로 혼합과 동시에 나노분말을 제조하고, 고주파유도 가열 소결 장치로 이들 분말을 가열하여 짧은 시간내에 나노구조

*Corresponding Author: In-Jin Shon

[Tel: +82-63-270-2381, E-mail: ijshon@chonbuk.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Fig. 1. XRD patterns of raw powders of (a) SiC and (b) graphene.

Fig. 2. XRD patterns of SiC powder + x vol% graphene powder milled for 10 h: (a) x = 0, (b) x = 1, (c) x = 3, and (d) x = 5.

SiC-그래핀 복합재료를 제조하고자 한다. 또한 이 복합재료의 정도와 미세조직을 조사 분석하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 초기 원료분말로 사용한 SiC는 Alfa회사(미국)에서 구입하였으며, 순도는 99.8%이고, 분말의 크기는 1 μm 이하이다. 그래핀은 미국 XG-Science (grade C-750)에서 구입하였고, 분말의 두께는 2 nm 이하이고 길이는 2 μm 이하

이다. SiC, SiC-1 vol% 그래핀, SiC-3 vol% 그래핀 SiC-5 vol% 그래핀 조성에 맞도록 SiC와 그래핀 분말을 측량하였다. 이 분말들을 스테인레스(stainless) 용기에 넣고 10시간 동안 직경이 10 mm인 WC-10Co 볼을 사용하여 고에너지 볼 밀링(Pulverisette-5, 독일) 하였다. 이때 회전속도는 250 rpm, 볼과 분말의 중량비는 30 : 1, 분위기는 아르곤으로 하였다.

고에너지 볼 밀링한 분말들은 흑연 다이 (내경 10 mm, 높이 40 mm, 외경 35 mm)에 충전하고 고주파유도 가열 소결 장치로 소결하였다 [17]. 분말에 일축 압력(80 MPa)을 가한 후, 분위기를 진공상태로 만들었다. 그리고 유도전류를 흑연 다이와 분말에 수축길이의 변화가 거의 없을 때(소결이 완료되었다고 판단됨)까지 가하였다. 시편의 수축길이는 수직길이 변화를 측정할 수 있는 리니어 게이지(linear variable differential transformer, LVDT)로 측정하였으며, 흑연 다이 표면 온도는 광 온도계로 측정하였다.

소결한 시편의 상대 밀도는 아르키메데스 방법(Archimedes principle)으로 시편(LVDT)의 부피를 측정하여 계산하였다. 미세조직과 결정상을 분석하기 위해서 입자 크기가 2 μm 이하인 다이아몬드 페이스트와 알루미나 분말을 사용하여 시편을 경면 연마하였다. 연마한 시편의 결정상은 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD)로 분석하였고, 미세조직은 energy dispersive spectrometry(EDS)가 부착된 전계 방출 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope; FE-SEM)으로 관찰하였다. 고에너지 볼 밀링 한 분말과 급속 소결한 시편의 입자 크기는 X-선 회절피크의 반가폭을 측정한 후, Suryanarayana 식을 사용하여 계산하였다 [18]. SiC와 SiC-그래핀 복합재료의 정도는 경면 연마된 시편을 비커스 경도계를 사용하여 20 kgf 하중으로 15초 간 유지하여 압흔을 형성시킨 후, 형성된 압흔의 면적으로부터 정도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1과 2는 초기분말(β -SiC와 그래핀)과 밀링한 SiC-x vol% 그래핀의 X-선 회절 도형을 나타낸 것이다. 그림 2의 밀링 분말의 XRD 분석 결과에서 약 32° 및 48° 정도에 있는 피크는 원료 β -SiC에서 관찰되지 않은 피크이다. 이 둘 피크는 2H-SiC(JCPD card No. 29-1126)로 분석 되었다. 그림 2에서 밀링한 분말의 X-선 회절 피크(peak)의 반가폭은 그림 1에서 초기 Si 분말의 반가폭 보다 컸다. 이것은 볼 밀링에 의해 분말의 미세화와 분말에 스트레인이 발생되었기 때문이다. 밀링한 분말에서 SiC 결정립의 크기를 Suryanarayana 식 [15]으

Fig. 3. Plot of $B_r \cos\theta$ versus $\sin\theta$ for SiC in SiC powder + x vol% graphene powder milled for 10 h: (a) $x = 0$, (b) $x = 1$, (c) $x = 3$, and (d) $x = 5$.

로 측정하기 위해서 $\sin\theta$ 에 따른 $B_r(B_{\text{crystalline}} + B_{\text{strain}}) \cos\theta$ 를 도식적으로 그림 3에 나타내었다. 밀링한 SiC-(0,1,3,5)vol% 그래핀 분말에서 계산한 SiC 결정립 크기는 각각 50, 37, 30, 14 nm이었다. 그림 4는 고에너지 볼 밀링한 분말의 전계 방출

Fig. 4. FE-SEM images and EDS of SiC powder + x vol% graphene powder milled for 10 h: (a) $x = 0$, (b) $x = 1$, (c) $x = 3$, (d) $x = 5$.

주사전자현미경 미세조직과 EDS 분석을 나타낸 것으로 입자가 매우 미세하고 분말들이 응집되어 있음을 관찰할 수 있다. 밀링한 분말의 EDS분석에서는 Si와 C 피크만 관찰되었고, 밀링 도중 용기나 볼로부터 오염될 수 있는 W이나 Fe 피크는 관찰되지 않았다. 이것은 볼을 내마모성이 우수한 초경재료로 사용하였기 때문으로 생각된다.

그림 5는 밀링한 분말에 80 MPa의 기계적 압력과 유도전류를 가했을 때, 가열 시간에 따른 수축길이와 온도 변화를 나타낸 것이다. 유도전류를 시편에 가했을 때, 약 1600 °C까지 열팽창 현상을 나타내었으며 그 이상의 가열온도에서는 수축길이가 급격히 증가하였다. 1700 °C로 소결한 시편의 X-선 회절 도형은 그림 6에 나타내었다. X-선 회절도형에서는 SiC 피크만 관찰되었다. 그림 7은 소결한 복합재료에서 SiC 결정립 크기를 Suryanarayana 식 [18]으로 측정하기 위해서 $\sin\theta$ 에 따른 $B_r \cos\theta$ 를 도식적으로 나타낸 것이다. 소결한 SiC, SiC-1 vol% 그래핀, SiC-3 vol% 그래핀 SiC-5 vol% 그

Fig. 5. Variations of temperature and shrinkage displacement with heating time during the sintering of SiC powder + x vol% graphene powder by high-frequency induction heated sintering(HFHS).

래핀 시편에서 계산한 SiC 결정립 크기는 각각 169, 101,

Fig. 6. XRD patterns of SiC + x vol% graphene samples sintered at 1700 °C: (a) x = 0, (b) x = 1, (c) x = 3, (d) x = 5.

92, 51 nm이었다. 소결한 복합재료의 결정립 크기가 초기 분말의 크기에 비해 크게 증가하지 않았다. 이것은 가열속도가 빠르고 소결 시간이 짧아서 시편이 고온에 노출될 시간이 작아서 결정립 성장이 크게 일어나지 않았기 때문으로 판단된다. 1700 °C로 소결한 시편의 파단면을 전계 방출 주사전자 현미경으로 관찰한 미세조직은 그림 8에 나타내었다. 소결체의 미세조직은 초미립 결정립으로 구성되어 있고, 결정립의 크기는 그래핀을 첨가할수록 작아짐을 관찰할 수 있다. 소결한 SiC, SiC-1 vol% 그래핀, SiC-3 vol% 그래핀 SiC-5 vol% 그래핀 시편의 상대밀도는 각각 93%, 92.5%, 93.5%와 94%

Fig. 7. Plot of $B_r \cos\theta$ versus $\sin\theta$ for SiC in SiC + x vol% graphene samples sintered at 1700 °C: (a) x = 0, (b) x = 1, (c) x = 3, and (d) x = 5.

Fig. 8. FE-SEM images of fracture surface of SiC + x vol% graphene samples sintered at 1700 °C: (a) x = 0, (b) x = 1, (c) x = 3, and (d) x = 5.

이었다. 순수한 SiC 파단면에서는 균열이 결정립계를 따라서 전파하는 입계 파괴 현상을 보이고 있다. 일반적으로 세라믹에서 결정립계의 결합은 결정립내 보다 약하기 때문에 균열은 결정립계를 따라서 전파한다. 하지만 SiC에 그래핀을 첨가하면 입내 파괴가 부분적으로 일어나서 그림 8 (b), (c), (d)에서 관찰할 수 있듯이 입내 파괴(A로 표시함)와 입계 파괴가 동시에 일어남을 알 수 있다. 그래핀 첨가로 입내파괴가 부분적으로 일어나는 것은 결정립계에 존재하는 그래핀(그림 8에서 ↑로 표시)이 균열 전파를 억제시키는 것으로 보고하고 있다 [19]. 따라서 균열이 결정립계를 따라 전파하는 것보다 결정립내를 따라 전파하려는 경향이 크기 때문에 판단된다.

SiC와 SiC-그래핀 복합재료의 경도는 하중 20 kgf하에서 비커스 경도계(Vickers hardness tester)로 측정하였다. 그림 9는 SiC에 그래핀 첨가에 따른 경도와 결정립 크기 변화를 나타낸 것이다. SiC의 결정립 크기가 그래핀 첨가량에 따라 감소하는 것은 그래핀이 SiC의 결정립 성장을 억제시킨다는 것을 의미한다. SiC-그래핀 복합재료의 경도는 그래핀 첨가량이 증가할수록 증가하였다. 이것은 결정립은 그래핀이 첨가될수록 미세화되고, 경도가 높은 그래핀 첨가에 기인된 것으로 판단된다.

4. 결 론

SiC에 그래핀을 첨가한 후, 고에너지 볼밀링으로 나노분

Fig. 9. The variation of hardness and grain size of SiC + x vol% graphene samples with graphene content.

말을 제조하였다. 밀링한 혼합 분말을 고주파유도 가열로 2분 이내의 짧은 시간 내에 소결하였다. 소결한 시편의 미세조직과 경도를 측정, 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결한 SiC, SiC-1 vol% 그래핀, SiC-3 vol% 그래핀 SiC-5 vol% 그래핀 시편에서 SiC 결정립 크기는 각각 169, 101, 92, 51 nm로 그래핀 첨가량이 증가할수록 미세하였다. 이것은 그래핀이 SiC의 결정립 성장을 억제시키는 것을 의미한다.

2. 순수한 SiC 파단면에서는 균열이 결정립계를 따라서 전파하는 입계 파괴 현상을 보이고 있고, SiC에 그래핀을 첨가하면 입내 파괴가 부분적으로 일어남을 관찰할 수 있다.

3. SiC-그래핀 복합재료의 경도는 그래핀 첨가량이 증가할수록 증가하였다. 이것은 결정립은 그래핀이 첨가될수록 미세화되고, 경도가 높은 그래핀 첨가에 기인된 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2015R1D1A1A01056600) 그리고 본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20164030201070).

REFERENCES

1. I. J. Shon, H. G. Jo, B. S. Kim, J. K. Yoon and K. T. Hong, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 474 (2015).
2. B. W. Kwak, S. J. Oh, B. S. Kim, J. K. Yoon and I. J.

- Shon, *Korean J. Met. Mater.* **54**, 180 (2016).
3. H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, J. Khaliq, I. Dlouhy', and M. J. Reece, *Carbon* **64**, 359 (2013).
 4. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang and S. V. Dubonos, *Science* **306**, 666 (2004).
 5. M. C. Liu, C. L. Chen, J. Hu, X. L. Wu and X. K. Wang, *J. Phys. Chem. C* **115**, 25234 (2011).
 6. L. Zhang, W. Liu, C. Yue, T. Zhang, P. Li, Z. Xing and Y. Chen, *Carbon* **61**, 105 (2013).
 7. L. C. Tang, Y. J. Wan, D. Yan, Y. B. Pei, L. Zhao, Y. B. Li, L. B. Wu, J. X. Jiang and G. Q. Lai, *Cabon* **60**, 16 (2013).
 8. S. M. Kwon, S. J. Lee and I. J. Shon, *Ceram Int.* **41**, 835 (2015).
 9. K. Niihara and A. Nikahira, *Advanced structural inorganic composite*, pp.1, Elsevier Scientific Publishing Co., Trieste, Italy (1990).
 10. I. J. Shon, H. S. Kang, J. M. Doh and J. K. Yoon, *Met. Mater. Int.* **21**, 345 (2015).
 11. S. Berger, R. Porat and R. Rosen, *Prog. Mater. Sci.* **42**, 311 (1997).
 12. B. R. Kang, J. K. Yoon, K. T. Hong and I. J. Shon, *Met. Mater. Int.* **21**, 698 (2015).
 13. B. R. Kang and I.J. Shon, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 320 (2015).
 14. Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao and M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1921 (2002).
 15. J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir, S. C. Glade and P. Asoka-Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 573 (2004).
 16. Y. Gu, P. Shen, N. N. Yang and K. Z. Cao, *J. Alloy. Compd.* **586**, 80 (2014).
 17. S. M. Kwon, N. R. Park, J. W. Shin, S. H. Oh, B. S. Kim and I. J. Shon, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 555 (2015).
 18. C. Suryanarayana and M. Grant Norton, *X-ray diffraction: a practical approach*, pp.207-221, Plenum Press, New York, (1998).
 19. L. Kvetkova', A.Duszova', P. Hvizdos', J. Dusza, P. Kunb and C. Bala'zsi, *Scr. Mater.* **66**, 793 (2012).