나노구조 (W,Ti)C-Graphene 복합재료 급속소결

김성은 · 손인진 *

전북대학교 신소재공학부 수소연료전지 연구센터

Rapid Sintering of Nanocrystalline (W,Ti)C-Graphene Composites

Seong-Eun Kim and In-Jin Shon *

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

Abstract: In spite of the many attractive properties of (W,Ti)C, its low fracture toughness limits its wide application. To improve the fracture toughness generally a second phase is added to fabricate a nanostructured composite. In this regard, graphene was considered as the reinforcing agent of (W,Ti)C. (W,Ti)C-graphene composites that were sintered within 2 min using pulsed current activated heating under a pressure of 80 MPa. The rapid consolidation method allowed retention of the nano-scale microstructure by blocking the grain growth. The effect of graphene on the hardness and microstructure of the (W,Ti)C-graphene composite was studied using a Vickers hardness tester and FE-SEM. The grain size of (W,Ti)C was reduced remarkably by the addition of graphene. Furthermore, the hardness decreased and the fracture toughness improved with the addition of graphene.

(Received August 13, 2018; Accepted November 5, 2018)

Keywords: sintering, mechanical properties, composite, nanomaterial

1. 서 론

(W,Ti)C는 용융온도가 높고, 경도가 높기 때문에 현재 바인더로 Ni이나 Co를 첨가해서 절삭공구 재료로 사용하고 있다. 하지만 바인더로 사용하고 있는 Ni이나 Co는 가격이 비싸고, 내부식성이 좋지않고, 경도를 현저히 낮추는 단점이 있다 [1,2]. 따라서 (W,Ti)C에 첨가할 새로운 재료에 대해 여러 연구자들이 연구하고 있다. 경도와 파괴인성을 향상시키는 방법으로는 경도가 높은 제 이상을 첨가해서 나노 구조의 복합재료를 제조하는 것이다. 첨가할 제 이상으로는 그래핀을 고려할 수 있다. 그래핀은 2004년도에 스카치 테이프로부터 흑연을 한 층씩 분리해서 만든 후, 급속, 세라믹 및 고분자 재료와 복합재료를 제조하여 기계적 특성을 향상시켰다 [3,4]. 그래핀은 복합재료에서 균열 전파를 억제시켜서 파괴인성을 향상시키는 것으로 보고 되고 있다 [5]. 또한 나노재료는 우수한 경도, 강도와 동시에 높

은 파괴인성을 나타내기 때문에 많은 연구자들이 연구를 수행하고 있다 [6,7].

나노 분말은 현재 공침법, 고 에너지 볼 밀링, 연소합성 및 전기 폭발 방법에 의해 제조되고 있다 [8,9]. 이 방법들 중에서 볼 밀링 방법은 밀링하는 도중에 분말이 미세화되고, 분말에 스트레인도 도입되어서 소결시 소결 온도를 낮추는 효과가 있다 [10]. 그러나 소결전 분말이 나노 크기로 매우 미세하여도 높은 온도에서 장시간 가열하는 기존의 소결 방법으로는 가열 도중에 결정립 성장이 크게 일어나기 때문에 나노구조를 갖는 재료를 제조하기 어렵다. 소결중 결정립 성장을 억제하기 위해서는 낮은 온도에서 짧은 시간내에 소결해야 한다. 이런 관점에서 펄스 전류 활성 소결 장치가 개발되었다. 소결 기구는 펄스 전류를 분말에 가하면 분말들 사이에서 플라즈마 발생으로 분말 표면에 존재하는 산화물이 제거되고, 분말의 접촉점에서 높은 주열 발생으로 고속가열과 접촉점에서 원자의 확산이 빠르고, 전기장하에서 젖음성이 향상되고, 원자의 확산이 용이하기 때문으로 보고되고 있다 [11-13].

본 연구에서는 (W,Ti)C와 그래핀 분말을 고 에너지 볼 밀링으로 나노분말 제조와 동시에 혼합하고, 펄스 전류 활

- 김성은: 석사과정, 손인진: 교수

*Corresponding Author: In-Jin Shon

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

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

성 소결 장치로 이들 분말을 가열하여 2분 이내에 나노구조 (W,Ti)C-그래핀 복합재료를 제조하고자 한다. 또한 그래핀이 복합재료의 기계적 성질과 미세조직에 미치는 영향에 대해서 조사 분석하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 초기 원료 분말로 사용한 (W,Ti)C는 H.C. Starck 회사에서 구입하였으며, 분말의 크기는 1 μm 이하이고 순도는 99.9% 이었다. 그래핀은 미국 XG-Science에서 구입하였고, 분말의 길이는 2 μm 이하이고 두께는 2 nm 이하이다. (W,Ti)C, (W,Ti)C-1vol% Graphene, (W,Ti)C-3vol% Graphene (W,Ti)C-5vol% Graphene 조성에 맞추어 (W,Ti)C와 그래핀 분말을 측정하였다. 측정된 분말들을 원통형 스테인레스 용기에 넣고 직경이 11 mm인 WC 초경 볼을 사용하여 10시간 동안 고 에너지 볼 밀링하였다.

고 에너지 볼 밀링한 분말들을 흑연 다이에 충전하고 펄스 전류 활성 소결 장치로 소결하였다. 이 장치의 개략도는 참고문헌 [14]에 나타내었다. 분말에 80 MPa의 일축 압력을 가한 후, 챔버 분위기를 진공상태로 만들었다. 그리고 2,000A의 펄스전류를 분말과 흑연 다이에 수축 길이의 변화가 거의 없을 때까지 (소결이 완료되었다고 판단됨) 가하였다. 시편의 수축길이 변화는 리니어 게이지로 측정하였으며, 온도는 550 $^{\circ}\text{C}$ 이상 측정 가능한 광 온도계로 흑연 다이의 표면 온도를 측정하였다.

소결한 시편의 상대 밀도는 아르키메데스 방법으로 시편의 부피를 측정하여 평가하였다. 결정상과 미세조직을 분석하기 위해서 입자 크기가 1 μm 이하인 다이아몬드 페이스트와 알루미늄 분말을 사용하여 시편을 경면 연마하였다. 연마한 시편의 결정상은 Cu 타겟의 X-선 회절로 분석하였고, 미세조직은 EDS가 부착된 전계 방출 주사전자현미경으로 관찰하였다. 고속 소결한 시편의 결정자 크기는 X-선 회절피크의 반가폭을 계산한 후, Suryanarayana 식(1)을 사용하여 평가하였다 [15].

$$\text{Br} (B_{\text{crystalline}} + B_{\text{strain}}) \cos\theta = k \lambda / L + \eta \sin\theta \quad (1)$$

여기서, $B_{\text{crystalline}}$ 은 미세화에 의한 반가폭 증가이고, B_{strain} 은 변형(strain)에 의한 반가폭 증가이고, k 는 상수로 0.9이고, λ 는 파장이고, L 은 결정립 크기이고, η 는 변형(strain)이고, θ 는 회절각도이다.

(W,Ti)C와 (W,Ti)C-Graphene 복합재료의 경도는 경면 연마된 시편을 비커스 경도계를 사용하여 1 kgf 하중으로

15초간 유지하여 압흔을 형성시킨 후, 형성된 압흔의 면적으로부터 경도를 측정하였다. 파괴 인성은 20 kgf 하중으로 압흔을 형성시킨후, 압흔 모서리에서 발생한 균열의 길이를 측정 후, Niihara식 (2) [16]을 사용하여 계산하였다.

$$K_{\text{IC}} = 0.203(c/a)^{-3/2} \cdot H_v \cdot a^{1/2} \quad (2)$$

여기서 C 는 압흔은 중심으로부터 크랙의 길이이고, a 는 압흔 대각선 길이의 반이고, H_v 는 경도이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1과 2는 초기분말 (W,Ti)C와 그래핀의 X-선 회절 도형과 미세조직을 나타낸 것이다. (W,Ti)C와 그래핀 분말은 미세하고, 불규칙한 형태를 나타내고 있다. 밀링한 분말의 X-선 회절 도형과 주사전자현미경 미세조직은 그림 3과 4에 나타내었다. 밀링한 분말의 반가폭은 그림 1에서 초기 (W,Ti)C 분말의 반가폭 보다 컸다. 이 이유는 볼 밀

Fig. 1. XRD patterns of raw powders of (W,Ti)C (a) and Graphene (b).

Fig. 2. FE-SEM images of raw powders of (W,Ti)C (a) and Graphene (b).

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

링에 의해 분말이 미세화되고, 분말에 스트레인이 발생되

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

Fig. 5. Variations of temperature and shrinkage displacement with heating time during the sintering of (W,Ti)C powder + x vol% graphene powder by PCAS.

었기 때문이다. 밀링한 (W,Ti)C, (W,Ti)C -1vol% Graphene, (W,Ti)C -3vol% Graphene (W,Ti)C -5vol% Graphene 분말에서 Suryanarayana 식[15]으로 계산한 (W,Ti)C 입자 크기는 각각 45, 37, 32, 30 nm이었다. 밀

Fig 6. XRD patterns of (W,Ti)C + x vol% graphene samples sintered at 1750 °C : (a) x=0, (b) x=1, (c) x=3, (d) x=5.

링한 분말들은 매우 미세하고 분말들이 상호 응집되어 있음을 관찰 할 수 있다.

그림 5는 밀링한 분말에 80 MPa의 일축 압력과 2,000A의 펄스전류로 가열했을 때, 가열 시간에 따른 수축 길이와 온도 변화를 나타낸 것이다. 펄스 전류를 시편에 가했을 때, 약 6초까지는 열팽창 현상을 나타내었고 그 이상의

가열시간에서는 수축길이가 급격히 증가하였다. 1750 °C에서는 수축길이 변화가 완만하여 소결이 이루어진 것으로 판단된다. 그림 6은 1750 °C로 소결한 시편의 X-선 회절도형을 나타낸 것이다. X-선 회절도형에서는 (W,Ti)C 피크만 관찰되었다. 반가폭이 줄어드는 것으로부터 소결 중에 입자 성장이 일어 났음을 예측할 수 있다. 그림 7은 소결한 복합재료에서 (W,Ti)C 결정립 크기를 Suryanarayana 식 [15]으로 계산하기 위해서 표 1에 제시한 자료로부터 $\sin\theta$ 에 따른 $\text{Br} \cos\theta$ 를 나타낸 것이다. 소결한 (W,Ti)C, (W,Ti)C -1vol% Graphene, (W,Ti)C -3vol% Graphene, (W,Ti)C -5vol% Graphene 시편에서 계산한 (W,Ti)C 결정자 크기는 각각 195, 98, 71, 60 nm이었다. 소결한 복합재료의 결정자 크기는 초기 분말의 크기에 비해 크게 증가하지 않았다. 상기 이유로는 가열속도가 빠르고 소결 시간이 짧아서 시편이 고온에 노출될 시간이 작아서 결정립 성장이 크게 일어나지 않았기 때문으로 판단된다. 1750 °C로 소결한 시편의 파단면을 전계 방출 주사전자현미경으로 관찰한 미세조직은 그림 8에 나타내었다. 소결체의 미세조직은 초미세 결정립으로 구성되어 있고, 결정립의 크기는 그래핀의 첨가량이 증가할수록 작아짐을 관찰할 수 있다. (W,Ti)C의 결정립 크기가 Graphene 첨가량에 따라 감소

Fig. 7. Plot of $\text{Br}(B_{\text{crystalline}} + B_{\text{strain}}) \cos\theta$ versus $\sin\theta$ for (W,Ti)C in (W,Ti)C + x vol% graphene samples sintered at 1750 °C : (a) x=0, (b) x=1, (c) x=3, (d) x=5.

Table 1. Data for calculation of crystallite sizes in sintered (W, Ti)C-graphene

Material: (W, Ti)C - graphene			Radiation: Cu K α			$\lambda = 0.154056 \text{ nm}$	
Sample	Peak #	2 θ (°)	sin θ	hkl	B _r (°)	B _r (rad)	B _r cos θ
(W, Ti)C - graphene	1	61.01	0.5076	220	0.154	2.69×10^{-3}	2.32×10^{-3}
	2	72.86	0.5939	311	0.192	3.35×10^{-3}	2.70×10^{-3}
	3	76.62	0.6199	222	0.192	3.35×10^{-3}	2.63×10^{-3}
(W, Ti)C - 1vol% graphene	1	42.36	0.3613	200	0.126	2.20×10^{-3}	2.05×10^{-3}
	2	72.92	0.5942	311	0.192	3.35×10^{-3}	2.70×10^{-3}
	3	76.70	0.6204	222	0.173	3.02×10^{-3}	2.37×10^{-3}
(W, Ti)C - 3vol% graphene	1	36.36	0.3120	111	0.160	2.79×10^{-3}	2.65×10^{-3}
	2	42.16	0.3597	200	0.138	2.41×10^{-3}	2.25×10^{-3}
	3	72.76	0.5931	311	0.207	3.61×10^{-3}	2.91×10^{-3}
(W, Ti)C - 5vol% graphene	1	36.45	0.3127	111	0.176	3.07×10^{-3}	2.92×10^{-3}
	2	42.24	0.3603	200	0.190	3.32×10^{-3}	3.09×10^{-3}
	3	60.95	0.5072	220	0.228	3.98×10^{-3}	3.43×10^{-3}

하는 것은 Graphene이 (W,Ti)C의 결정립 성장을 억제시킨다는 것을 의미한다. 본 연구결과는 Graphene 첨가가 TiN 결정립 성장을 억제시킨다는 연구결과[17]와 잘 일치하고 있다. 소결한 (W,Ti)C, (W,Ti)C -1vol% Graphene, (W,Ti)C -3vol% Graphene (W,Ti)C -5vol% Graphene 시편의 상대밀도는 각각 98, 97.5, 97와 97% 이었다. 순수한 (W,Ti)C 파단면에서는 균열이 주로 결정립계를 따라 전파하는 입계 파괴 현상을 나타내고 있다. 일반적으로 세라믹재료에서는 결정립계의 결합은 결정립내 보다 약하기 때문에 균열은 주로 결정립계를 따라서 전파한다. 하지만 (W,Ti)C에 그래핀을 첨가하면 입내 파괴가 부분적으로 일어나서 입내 파괴와 입계 파괴가 그림 8 (b), (c), (d)에서 관찰할 수 있듯이 동시에 일어남을 알 수 있다.

(W,Ti)C와 (W,Ti)C-Graphene 복합재료의 경도는 1 kgf의 하중하에서 비커스 경도계로 측정하였다. 그림 9는 20 kgf 하중 하에서 발생한 압흔 자국을 나타낸 것이다. 압흔 자국의 모서리에서 균열이 전파되고 있다. 파괴 인성은 균열의 길이로부터 Niihara식[16]을 사용하여 계산하였다. 그래핀 첨가에 따른 경도와 파괴 인성 변화는 그림 10에 나타내었다. (W,Ti)C, (W,Ti)C-1vol% Graphene, (W,Ti)C-3vol% Graphene, (W,Ti)C-5vol% Graphene의 경도는 각각 $2585 \pm 22 \text{ kg/mm}^2$, $2542 \pm 18 \text{ kg/mm}^2$, $2360 \pm 25 \text{ kg/mm}^2$, $2263 \pm 17 \text{ kg/mm}^2$ 이었다. (W,Ti)C, (W,Ti)C-1vol.% Graphene, (W,Ti)C-3vol% Graphene, (W,Ti)C-5vol% Graphene의 파괴인성은 각각 $4.6 \pm 0.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $4.7 \pm 0.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $5 \pm 0.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $6.5 \pm 0.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이었다. 그래핀 첨가에 따라 경도는 감소하였지만 파괴 인성은 향상되었다. 파괴 인성이 향상된 것은 그래핀 첨가로

Fig. 8. FE-SEM images of the fracture surface of (W,Ti)C + x vol% graphene samples sintered at 1750 °C : (a) x=0, (b) x=1, (c) x=3, (d) x=5. **Fig. 9.** Vickers hardness indentation of the (W,Ti)C + x vol% graphene samples sintered at 1750 °C : (a) x=0, (b) x=1, (c) x=3, (d) x=5.

Fig. 10. The variation of hardness and fracture toughness of the (W,Ti)C + x vol% graphene samples with graphene content.

Fig. 11. Crack propagation in the (W,Ti)C + 5 vol% graphene sample produced by PCAS.

그림 11에서 보듯이 균열이 굴곡지고 (↓), 가교(↑)에 의해 전파가 억제되기 때문으로 판단된다. 그래핀 첨가로 파괴인성이 향상되는 연구결과는 TiN-Graphene 복합재료에서 Graphene이 균열 전파를 억제시킨다는 연구결과 [17]와 잘 일치하고 있다. 경도는 그래핀 첨가에 따라 결정립이 미세화됨에도 불구하고 감소하였다. 이것은 결정립 크기가 100 nm 정도일 때 Hall-Petch 식에서 상수 K값이 재료에 따라 음수 값을 가진다고 보고되고 있다 [18]. (W,Ti)C 재료는 결정립이 미세할 때 역 Hall-Petch식에 적용된다고 판단된다.

4. 결 론

(W,Ti)C에 그래핀을 첨가한 후, 고 에너지 볼 밀링으로 나노분말을 제조하였다. 밀링한 혼합 분말을 펄스전류 활

성 가열로 3분 이내의 짧은 시간 내에 소결하였다. 소결한 시편의 기계적 성질(경도와 파괴인성)과 미세조직을 측정 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결한 (W,Ti)C, (W,Ti)C -1vol% Graphene, (W,Ti)C -3vol% Graphene (W,Ti)C -5vol% Graphene 시편에서 (W,Ti)C 결정자 크기는 각각 195, 98, 71, 60 nm 로 Graphene 첨가량이 증가할수록 미세하였다. 이것은 Graphene이 (W,Ti)C의 결정립 성장을 억제시키는 것을 의미한다.

2. 순수한 (W,Ti)C 파단면에서는 균열이 결정립계를 따라 전파하는 입계 파괴 현상을 보이고 있고, (W,Ti)C에 Graphene을 첨가하면 입내 파괴가 부분적으로 일어남을 관찰 할 수 있다.

3. (W,Ti)C-그래핀 복합재료 경도는 그래핀 첨가량이 증가할수록 감소하였다. 이것은 (W,Ti)C 재료는 결정립이 미세할 때 역 Hall-Petch식에 적용된다고 판단된다.

4. (W,Ti)C-그래핀 복합재료의 파괴인성은 그래핀 첨가량이 증가할수록 향상되었다. 이것은 그래핀이 균열 전파를 억제 시키기 때문으로 생각된다.

감사의 글

본 과제(결과물)는 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회맞춤형 산학협력 선도대학 (LINC+) 육성사업의 연구결과입니다. 또한 본 연구는 산업통상자원부 (MOTIE)와 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다 (No. 20184030202210).

REFERENCES

1. S. Imasato, K. Tokumoto, T. Kitada, and S. Sakaguchi, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **13**, 305 (1995).
2. Z. G. Zhang, F. Gesmundo, P. Y. Hou, and Y. Niu, *Corros. Sci.* **48**, 741 (2006).
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, and S. V. Dubonos, *Science* **306**, 666 (2004).
4. L. Zhang, W. C. Yue, T. Zhang, P. Li, Z. Xing, and Y. Chen, *Carbon* **61**, 105 (2013).
5. S. M. Kwon, S. J. Lee, and I. J. Shon, *Ceram. Int.* **41**, 835 (2015).
6. K. Niihara and A. Niihara, *Advanced structural inorganic composite*, Elsevier Scientific Publishing Co., Trieste, Italy (1990).
7. I. J. Shon, H. S. Kang, J. M. Doh, and J. K. Yoon, *Met. Mater. Int.* **21**, 345 (2015).

8. S. Berger, R. Porat, and R. Rosen, *Prog. Mater. Sci.* **42**, 311 (1997).
9. B. R. Kang, J. K. Yoon, K. T. Hong, and I. J. Shon, *Met. Mater. Int.* **21**, 698 (2015).
10. B. R. Kang and I. J. Shon, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 320 (2015).
11. Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, and M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1921 (2002).
12. J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir, S. C. Glade, and P. Asoka-Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 573 (2004).
13. Y. Gu, P. Shen, N. N. Yang, and K. Z. Cao, *J. Alloy. Compd.* **586**, 80 (2014).
14. 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).
15. C. Suryanarayana and M. Grant Norton, *X-ray diffraction: a practical approach*, Plenum Press, New York (1998).
16. K. Niihara, R. Morena, and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.* **1**, 12 (1982).
17. I. J. shon, *Ceram. Int.* **43**, 890 (2017).
18. S. Takeuchi, *Scripta Mater.* **44**, 1483 (2001).