

액상 성형 가압법을 이용한 탄소나노섬유 강화 Cu 기지 나노 복합재료 개발

이상관*·김두현*·엄문광*·하동호*·김상식**

Development of Carbon Nanofiber Reinforced Cu Matrix Composites Using Liquid Pressing Process.

Lee Sang-Kwan*, Kim Doo-Hyun*, Um Moon-Kwang*, Ha Dong-Ho* and Kim Sang-Sik**

Key Words: Carbon nanofiber, Cu, Nanocomposites, Liquid pressing process, Permeability.

Abstract

Carbon nanofiber reinforced Cu matrix composite has potential applications for electrically conducting materials having high strength and electrical conductivity. In this study, we have developed fabrication technology of the nanocomposites using a liquid pressing process. The process is to use the low pressure for infiltration of Cu melt into carbon nanofiber mat as the Cu melt is pressurized directly. The minimum pressure required for infiltration was calculated from force balance equation, permeability measurement and compaction behavior of carbon nanofiber. Also, the melting temperature and the holding time have been optimized.

1. 서론

동합금 도전성 소재의 고강도화는 합금원소 첨가에 의한 고용 및 석출강화, 압연 등 소성가공에 의한 가공경화에 의존하고 있는데, 합금원소의 첨가는 필연적으로 전기 전도도의 감소를 야기한다. 예를 들면, 현재 상용화된 리드프레임 및 커넥터용 소재의 경우, 인장강도 650MPa 급 고강도 소재의 전기전도도는 최고 30%IACS 수준이다. 따라서, 전통적인 합금화에 의한 동합금의 고강도화와 고도전성을 동시에 구현하기는 현실적으로 해결해야 할 어려운 문제가 많다[1]. 그러나 최근 들어 기존 복합재료에 사용하는 마이크로 크기의 강화재보다 기계적 특성, 열적 특성, 전기적 특성 등이 훨씬 월등한 탄소 나노 섬유[2]가 개발됨에 따라 이를 강화재로 활용한 Cu 기지 나노 금속 복합재료를 개발하면 도전성 소재의 고강도화 및 고도전화가 가능하다고 판단된다.

나노 금속복합재료의 제조가 가능한 공정으로는 분말 야금법과 액상 가압 성형법이 있다[3]. 분말 야금법은 나노 섬유의 분산에 유리한 장점이 있으나 도전성 소재의 양산 공정으로는 다소 문제가 있다. 액상 가압법은 생산성 및 near-net shaping이 가능한 장점이 있으나 높은 용점으로 인한 금형 기술, 나노 강화재 분산기술의 부족과 강화재와 기지금속의 나쁜 젖음성에 기인한 제조 공정상의 어려움이 있다. 그러나 이러한 어려움에도 불구하고 고강도 고도전성 소재의 부품을 위해서는 액상 가압 성형 공정의 개발이 반드시 필요하다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 액상 가압 성형법을 이용하여 Cu 기지 나노 금속복합재료 제조의 가능성을 타진하고자 한다. 나노 강화재로는 일본 Showa Denko 사의 vapor grown carbon nanofiber를 이용하였으며, 기지 금속으로는 무산소동을 사용하였다.

* 한국기계연구원

** 경상대학교

2. 실험 방법

2.1 탄소나노섬유 투과성 계수 측정

탄소나노섬유 보강재사이의 빈 공간으로 Cu melt를 충전시킬 시에는 기공에 의하여 발생하는 유동저항을 측정하면 melt 충전 해석에 활용할 수 있다 탄소 나노 섬유는 유동 저항이 매우 크기 때문에 Cu melt를 이용한 정량화는 거의 불가능하므로, 상대적으로 점도가 낮은 압축 질소를 이용하였으며, 제안된 투과성계수 측정 장치 및 금형 개략도를 Fig. 1 에 나타내었다.

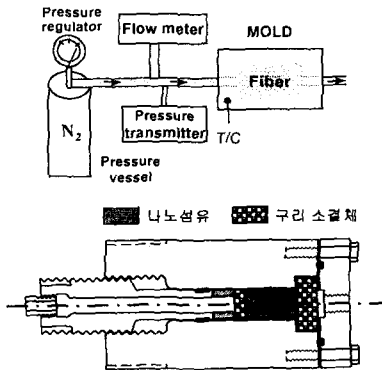


Fig. 1 Set-up of permeability measuring equipment and the mold system

질소의 압축성을 고려한 유량과 투과성 계수와와의 관계는 식(1)과 같다[3]. 실험은 주입구에서의 압력, 유량과 금형 온도 및 그때의 장입 나노 섬유 치수를 측정하였으며, 질소 밀도는 상태 방정식을 이용하여 결정하였으며, 점도는 문헌치의 값을 근사하여 사용하였다.

$$K = ZR \frac{2}{P_{in}^2 - P_{out}^2} \frac{L}{A} \mu T (\rho Q) \quad (1)$$

여기서 K=투과성 계수, L=나노 섬유 장입 높이, A=나노 섬유 유동면 단면적, P_{in} =질소 주입부 압력, P_{out} =질소 배출부 압력(대기압), T=금형절대온도, μ =점도, ρ =밀도, Q=유량 이다.

2.2 탄소나노섬유 하중-변형 거동 측정

나노 금속복합재료 제조 시에 탄소나노섬유는 melt에 작용하는 압력에 의해 수축 변형하게 되므로, 공정 해석을 위하여 이에 거동 변화를 확인하여야 한다. 하중-변형 거동은 일정량의 탄소나노 섬유를 금형에 넣고 만능 시

험기(Instron5567)의 cross head 속도를 1.0mm/min로 하여 변위와 하중 데이터를 측정하여 구하였다.

2.3 액상 가압용 금형 설계/제작

본 연구에서는 액상 가압 성형의 개념을 도입하여 공정 해석을 통하여 결정한 최소 요구 가압력에 근사한 저압 영역에서 나노 금속복합재료의 제조를 시도하고자 한다. 이를 구현하기 위하여 설계 제작한 금형 외형을 Fig. 2에 나타내었다.



Fig. 2 Mold for liquid pressing process

2.4 온도와 유지 시간에 따른 요소공정 연구

액상 가압 성형 공정의 개발을 위하여 용해 온도 및 용해 시간에 대한 최적화가 필요하며, 이를 위하여 적용한 공정조건은 Table 1과 같다.

Table 1 Basic conditions for process development

	공정 변수
용해온도	1100 °C, 1150°C, 1200°C
용해시간	20분, 40분, 60분
금형온도	상온, 800°C
가압력	20 MPa

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 탄소 나노 섬유 유동 물성 거동

식 (1)의 관계식을 이용하여 각각의 섬유 체적율(v_f)에서의 투과성 계수 값(Fig.3의 점들)을 결정하였는데, 섬유 체적율이 증가하면 투과성 계수가 급격히 감소함을 확인하였다. 실제 공정에서는 섬유 체적율이 하중 조건에 따라 연속적으로 변하므로 discrete한 측정값으로부터 아래와 같은 근사식을 얻었다.

$$K = 5.19 \times 10^{-17} \cdot (1 - v_f)^{0.268} / v_f^2 \quad m^2 \quad (2)$$

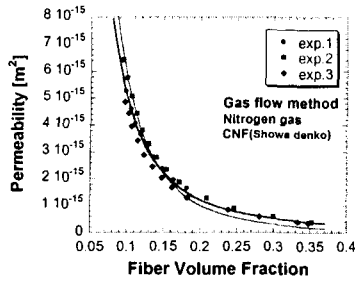


Fig. 3 Variations of permeability with respect to carbon nanofiber volume fraction

3.2 탄소 나노 섬유 하중-변형 거동

Fig.4에 나타나 있듯이 측정된 하중-변위 데이터는 임의의 공정 상황에 활용 가능하도록 압력-섬유 체적율 관계로 변환한 것이며, 탄소 나노 섬유는 비선형 탄성 거동을 함을 알 수 있었다.

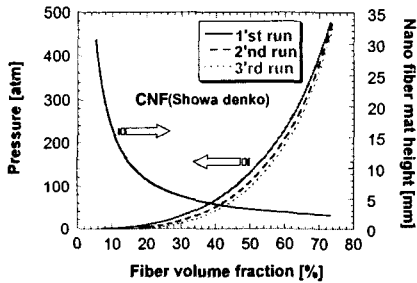


Fig.4 Compaction behavior of carbon nanofiber with respect to fiber volume fraction

3.3 Melt 함침에 필요한 최소 가압력

Cu melt가 다공성의 탄소나노섬유로 함침하는 데에는 표면 장력의 극복이 필요하다. 표면 장력을 극복하는 데에 필요한 가압력은 힘 평형 방정식으로부터 이론적으로 계산이 가능하다. 즉, Cu melt와 탄소나노섬유 사이의 접촉각은 둔각인데, 이는 Cu melt가 탄소나노섬유 매트 내부로의 함침을 방해하는 다시 말해서 표면 장력이 유동을 억제하는 역할을 하게 된다. 억제 정도를 힘 평형 개념을 이용하여 압력 상당치로 모델링하여 아래의 식을 얻었다.

$$\Delta P = 2\gamma \cos \theta / L_{cell} ,$$

$$L_{cell} = \sqrt{2\pi / \sqrt{3} v_f} R_f \quad (3)$$

여기서, Cu melt의 표면 장력 $\gamma = 2.4 \text{ N/m}$, 접촉각 $\theta = 120^\circ$, 나노 섬유 반경 $R_f = 75 \text{ nm}$ 이다.

식(2)를 Cu melt에 적용하여 Fig.5의 결과를 얻었다. 결과에서 압력 상당치가 음수 값을 보이는 것은 표면 장력이 유동을 방해하는 역할을 함을 의미한다.

Melt에 작용하는 압력을 서서히 증가시킬 경우, 초기에는 표면 장력이 유동을 방해하므로 탄소나노섬유 매트 내부로 melt가 함침되지 않고 섬유 매트를 압축시키는데 소진되며, 압력이 표면 장력보다 커지면 함침이 시작된다. 일단 유동이 형성되면 매트 내부로 완전 충전은 순간적(1-2초 이내)으로 일어난다 Fig.6을 보면 탄소나노섬유 반경이 75nm인 경우 압력이 11.7 MPa 이상이 되어야 함침이 일어남을 알 수 있고, 그때의 섬유 체적율은 48% 정도이다.

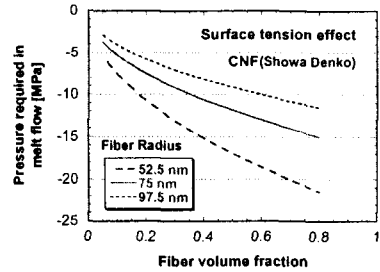


Fig.5 Minimum pressure required for melt flow start

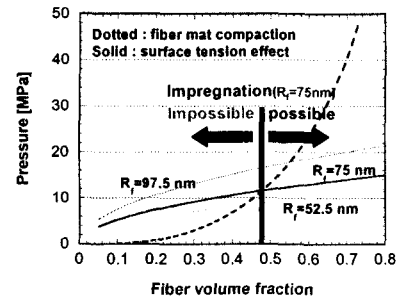


Fig.6 Minimum pressure required for melt infiltration

3.4 온도와 유지 시간에 따른 요소 공정 결과

성형시험편을 1150℃에서 20분 동안 유지시킨 조건에서부터 Cu 기지가 완전히 용융된 수지상 조직이 관찰되었다(Fig.7). 한편, 1200℃에서 예열한 경우 Cu 기지가 완전히 용융되기는 하였으나, steel tube와 Cu 지지 간의 심한 반응으로 steel의 결정입계 침식이 일어나 성형과정 중에 steel tube의 파손이 일어났다(Fig.8). 따라서 나노복

합재료의 액상성형을 위한 시편의 예열조건은 Cu 기지를 완전히 용융시키면서도 steel tube의 침식을 억제할 수 있도록 가급적 낮은 예열온도와 짧은 유지시간인 1150℃/20분 조건으로 설정하는 것이 바람직한 것으로 판단된다. 1200℃에서 20분 동안 유지시킨 성형시험편을 상온의 금형에서 성형한 결과 성형시편이 금형 내부에 충분히 충전되지 않았다. 한편 금형의 온도를 800℃로 유지한 다음 시험편을 성형한 결과 시편이 금형 내부에 완전히 충전되었다. 따라서 금형의 온도는 800℃로 유지하는 것이 바람직하다고 판단된다.

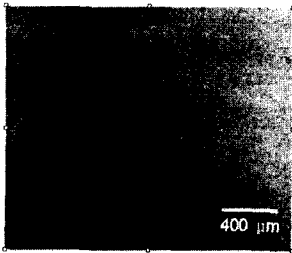


Fig.7 Microstructure of Cu matrix preheated under holding time 20min and melting temperature 1150℃

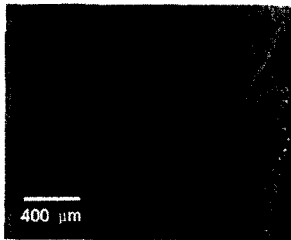


Fig.8 Interface morphology between Cu matrix and steel mold of specimen preheated under holding time 100 min and melting temperature 1200℃

3.5 미세조직 관찰

3.4절의 실험 결과로부터 얻은 용융 조건인 용해온도 1150℃, 유지 시간 20분과 함침에 필요한 최소 요구 가압력과 금형 소성 변형에 필요한 가압력을 고려하여 결정된 20 MPa의 조건으로 시편을 제조한 후 주사전자 현미경으로 시편의 단면을 관찰하였다. 단면 관찰 결과 시편 내의 결함이 존재하지는 하였지만 Cu 기지가 탄소 나노섬유 내로 함침되어 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 액상 가압 성형법으로 탄소나노 섬유 강화 Cu 기지 나노복합재료의 제조가 가능함을 확인하였다.

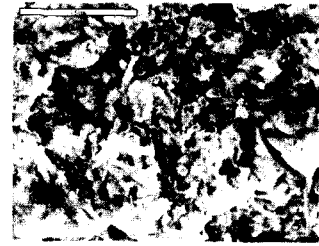


Fig.9 Microstructure of Caron nanofiber/Cu

4. 결론

액상 가압 성형법을 이용하여 나노 금속복합재료의 제조가 가능하다는 결론을 내릴 수 있으며, 탄소나노섬유 유동 물성 측정과 하중 변형 거동 측정 결과 및 요소 공정 연구의 결과를 토대로 결정한 제조 조건은 용해온도 1150℃, 유지 시간 20분과 함침에 필요한 최소 요구 가압력과 금형 소성 변형에 필요한 가압력을 고려하여 결정된 20 MPa로서 기존 공정과 비교하여 저압으로 성형이 가능하다는 결론을 얻었다.

후 기

이 논문은 과학기술부가 지원하는 나노소재기술개발사업단의 연구비를 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) 전자재료로서의 동 및 동합금 ; 경금속(일본), 제37권, 제4호 pp313-326,1987
- (2) M. Endo, Y.A.Kim, et al, "Vapor-grown carbon fibers : Basic Properties and Their Battery Applications", Carbon, Vol.39, pp 1287-1297,2001
- (3) H.P. Degischer, " Innovative Light Metals : MMCs and Foamed Aluminum", Mat'ls & Design, Vol.8,NO.4/6,p221-226, 1997
- (4) Moon-Kwang Um, I.M. Daniel and B. W. Childs, " A Gas Flow Method for Determination of In-Plane Permeability of Fiber Preforms", Polymer Composites, Vol.22, No.1, pp47-56, 2001