

Equal Channel Angular Pressing 공정을 이용한 CNT/Cu 복합분말의 고형화

윤승채¹, 팜광¹, 김형섭[#]

The consolidation of CNT/Cu mixture powder using equal channel angular pressing

S. C. Yoon, P. Quang, H. S. Kim

Abstract

In this study, bottom-up type powder processing and top-down type SPD (severe plastic deformation) approaches were combined in order to achieve full density of 1 vol.% carbon nanotube (CNT)-metal matrix composites with superior mechanical properties by improved particle bonding and least grain growth, which were considered as a bottle neck of the bottom-up method using the conventional powder metallurgy of compaction and sintering. ECAP (equal channel angular pressing), the most promising method in SPD, was used for the CNT-Cu powder consolidation. The powder ECAP processing with 1, 2, 4 and 8 route C passes was conducted at room temperature. It was found by mechanical testing of the consolidated 1 vol.% CNT-Cu that high mechanical strength could be achieved effectively as a result of the Cu matrix strengthening and improved particle bonding during ECAP. The ECAP processing of powders is a viable method to achieve fully density CNT-Cu nanocomposites.

Key Words : Carbon nanotubes, Metal matrix nanocomposite, Equal channel angular pressing, Plastic deformation, Densification, Mechanical properties

1. 서론

최근 산업이 발달하면서 고밀도, 소형화 및 고강도의 소재에 대한 연구가 다양한 분야에서 진행되고 있다 [1]. 이는 기존에 사용되어 온 재료와 달리 차별화된 소재를 다양한 범위에 적용함으로써 고부가가치 산업을 창출할 수 있기 때문이다. 따라서 여러 소재를 조합하여 단일소재에서 얻을 수 없었던 우수한 물성을 얻기 위해, 복합재료에 대한 연구가 더욱 활발히 이루어지고 있다.

탄소나노튜브 (carbon nanotubes: CNT)는, 1985년에 Kroto 와 Smalley 가 탄소의 동소체의 하나인 Fullerene 을 처음 발견한 이후 [2], 1991년 이 새

로운 물질을 연구하던 일본전기회사 (NEC) 부설 연구소의 Iijima 가 전기방전법에 의 흑연 음극상에 형성시킨 탄소덩어리를 투과전자현미경을 통해 분석하는 과정에서 가늘고 긴 대롱 모양의 CNT 를 발견하여 알려지게 되었다 [3]. 이후 CNT 의 특성과 기본 물성에 대한 연구가 가속해서 진행되었으며, 이 재료의 산업적 적용을 위해 많은 투자가 이루어지고 있다. 반면, CNT 의 여러 특성 중 특히 기계적 물성이 약 1 TPa 의 탄성계수, 약 200 GP 의 높은 인장강도 및 10-30%에 이르는 연신율 등 매우 우수한 것으로 잘 알려져 있지만, CNT 자체가 직경이 수 nm 로서 너무 작고 현재의 기술로는 고가이므로 단독으로 구조용 재료로

1. 충남대학교 대학원 나노공학부 박사과정
교신저자: 충남대학교 나노공학부, hskim@cnu.ac.kr

사용될 수는 없으며, 따라서 유효크기를 가지는 재료의 기지에 복합재료로 사용되어야 한다.

기존에 발표에 의하면, CNT는 세라믹과 고분자 기지에서 복합재료로 사용되는 사례들이 있으나, 금속재료를 기지로 하는 복합재료로 사용되는 발표 및 실제 적용 사례는 매우 드물다. 특히나 금속기지복합재료에서 향상된 물성을 발표한 예는 아직까지 없는데, 이러한 원인은 구조법으로 제조 시 분산의 문제가 해결되지 않고 있고, 분말야금법으로 제조 시 CNT와 금속분말의 고형화 (consolidation) 방법이 확립되지 않았기 때문이다[5-9].

이에 본 연구에서는 Cu 기지에 고강도화를 위해 CNT를 강화상으로 첨가하여 나노복합재료를 제조하고, 제조된 나노복합재료의 미세조직과 기계적 성질을 고찰하고자 한다. CNT/Cu 금속기지 복합재료를 제조하기 위해 분말형태의 혼합을 통해 분말고형화를 이루어 CNT의 Cu 기지 내의 분산과 계면 특성을 고찰하고자 하였으며, 분말고형화 공정으로는 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 심한소성변형법의 하나인 등통로각압축 (Equal Channel Angular Pressing: ECAP) (그림 1) [10]를 사용하여 ECAP 공정 및 미세조직의 변화에 따른 기계적 물성을 평가하고 고찰하였다.

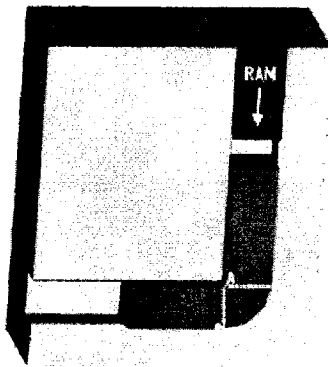


Fig. 1. Schematic illustration of ECAP die.

2. 실험 방법

본 연구를 위해서 일진나노텍 (주)에서 전기합성법으로 제조하여 제공한 단중벽 CNT를 사용하였다. 사용된 CNT는 일반적으로 초기에

합성된 경우 다발 (bundle) 형태로 심하게 뭉쳐있다. 본 실험에서 사용한 CNT 다발의 경우 직경은 약 10 nm, 길이는 약 20 μm이고, CNT를 부피비를 설정하여 Cu 분말과 혼합하였으며, 부피비는 1 vol %로 하였다. 사용된 Cu의 분말은 창성 (주)에서 제공되었으며 분말입도는 2~3 μm이다. 혼합된 CNT/Cu 분말을 99.9%의 에탄올에 넣고 초음파 처리를 하였는데, 이는 CNT의 경우 반데르발스 힘에 의해 서로 뭉치는 경향이 강하기 때문에 초음파로 이용하여 초기에 Cu 기지에 분산을 이루기 위함이다 [11-13]. 약 1시간 동안의 초음파 처리가 끝나면 50 °C 대기 중에서 건조하여 에탄올이 남지 않도록 처리하였으며, 건조된 CNT/Cu 분말을 Cu 피복재 (sheath)에 넣어 분말을 충전시켰다. 그림 2에 본 연구에서 주로 사용하는 Cu 피복재를 나타내었다. 피복재의 외형 크기는 6 mm x 6 mm x 50 mm이다.

그림 3는 본 연구에 사용된 ECAP 금형을 나타내며, 공정 중간에 시편의 절취를 간편하게 하기 위해 분리형 (split) 금형을 사용하였다. CNT/Cu 혼합분말의 ECAP 공정은 500 °C에서 초기 어닐링 처리를 하고 200 °C에서 Route C 공정을 사용하여 각각 1, 4, 8 회의 가공을 실시하였다 [10]. 윤활제는 MoS₂를 사용하였으며, 램의 속도는 0.05 mm/s로 일정하게 유지하였다. 밀도 측정을 위해 아르키메데스방법을 사용하였고, 미세조직 관찰을 위해 SiC papers 2000으로 기계적 연마한 후 diamond paste를 이용하여 미세 연마를 실시하였으며, 초음파 세척으로 이물질을 제거하였다. CNT와 Cu 기지간의 상태를 정밀하게 관찰하기 위해 JSM-5401 (JEOL Ltd.)과 XL30SFEG (Philips) 주사전자현미경 관찰을 하였으며, HM-122를 이용하여 시편의 경도를 측정하였다.

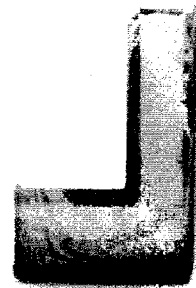


Fig. 2. Sheath and powders during powder ECAP.

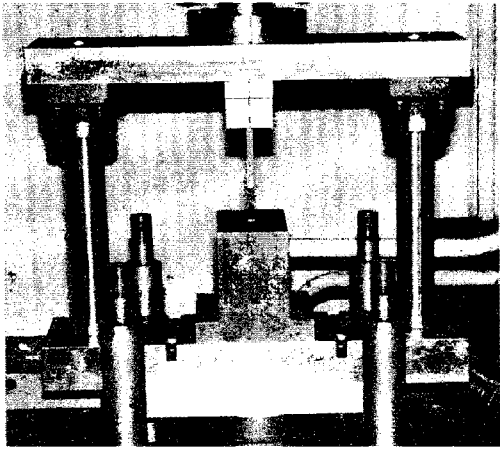


Fig. 3. ECAP press and die set.

3. 결과 및 고찰

ECAP 공정을 통해 얻은 CNT/Cu 나노복합재료 시편의 밀도를 아르키메데스 비중법을 사용하여 측정하였을 때, 1 회 공정에서는 약 85% 정도의 상대밀도를 얻을 수 있었으며, 8 회 공정 이후에는 95% 이상의 상대밀도를 나타냄으로써 분말 고형화가 연간 ECAP 공정에서 효과적으로 이루어지고 있음을 알 수 있다[10]. CNT/Cu 혼합분말의 ECAP 공정 이후 내부 미세조직은 그림 4 에 보는 바와 같이 Cu 기지 내의 CNT 입자들이 ECAP 공정의 전단 방향으로 길게 배열되어지는 현상을 관찰할 수 있는데, 1 회 공정에서는 크게 나타나지 않았던 현상들이 4 회와 8 회에 걸쳐서 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, ECAP 공정이 CNT의 균일한 배열에 효과적임을 알 수 있다. 또한 ECAP 공정 횟수가 증가할수록 CNT의 뭉쳐진 부분들이 점차 줄어들고 Cu 기지 내부에 고르게 분포되는 것을 관찰할 수 있었다. 이로부터, ECAP 공정에서의 전단변형이 불밀링 및 초음파 공정으로도 분리시킬 수 없었던 CNT 덩어리들을 분리시키는데 매우 유효함을 알 수 있다. 그림 5 는 압입시험을 하여 이동 거리대 하중을 측정한 그래프이다. ECAP 가공이 증가할수록 압입 하중이 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, CNT-1 vol.% 에 의한 강화효과로 4 회와 8 회 공정 완료시 각각 20 %와 12 %의 하중 증가를 얻을 수 있었다.

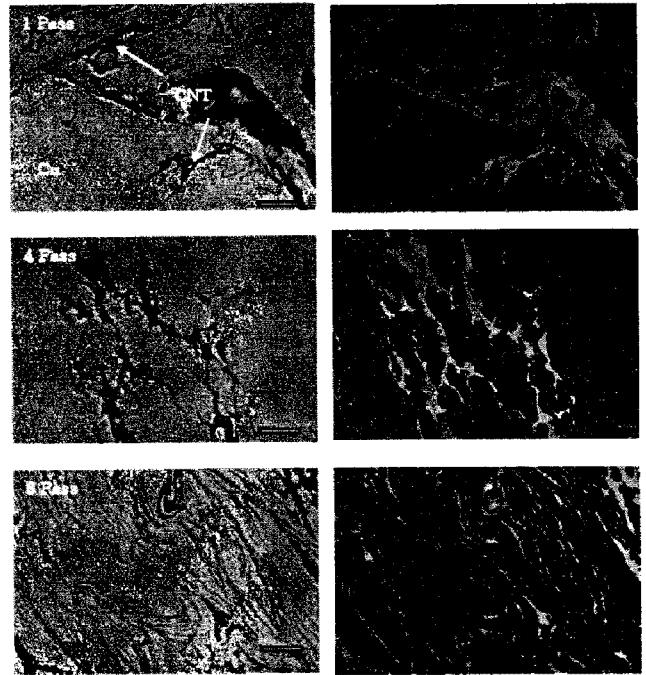


Fig. 4. Microstructure and EDX mapping image of CNT/Cu nanocomposite processed by ECAP (scale is 10 μm).

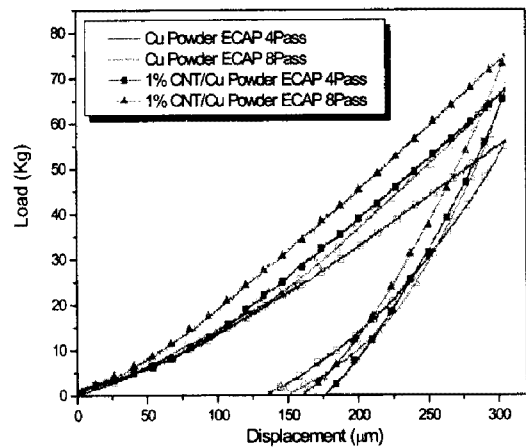


Fig. 5. The indentation of CNT/Cu nanocomposite processed by each ECAP.

4. 결론

본 연구에서는 CNT/Cu 기지 복합재료를 통해 고강도 재료를 연구하고자 하였다. 이를 위해 분말고형화 공정으로 ECAP 공정을 사용하였으며, 이를 통해 진밀도에 가까운 재료를 얻을 수

있었다. ECAP 공정을 통해 CNT 가 Cu 기지 내에서 공정 횟수가 증가할수록 Cu 기지 내에 Bridge 현상과 Pining 현상이 일어나는 것을 통해 기계적 성질의 향상 가능성을 나타내고 있다. 압입시험 하중이 ECAP 가공이 증가함에 따라서 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, CNT- 1 vol.% 에 의한 강화효과로 4 회와 8 회 공정 완료시 각각 20 %와 12 %의 하중 증가를 얻을 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술부 21 세기 프론티어 연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원 (과제번호: 05K1501-00511)으로 수행 되었습니다.

참 고 문 헌

[1] Y. S. Kim and M. J. Verrilli, J. Kor. Inst. Met. Mater. 33, 525 (1995).
 [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, Nature 318, 162 (1985).

[3] S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).
 [4] K. T. Lau and D. Hui, Composites B33, 263 (2002).
 [5] S. Arai and M. Endo, Electrochem. Commun. 5, 797 (2003).
 [6] D. Y. Ying and D. L. Zhang, Mater. Sci. Eng. A286, 152 (2000).
 [7] S. S. Wang, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung and C. M. Lieber, Nature 395, 52 (1998).
 [8] G. D. Zhan, J. C. Kuntz, A. K. Mukherjee, P. Zhu and K. Koumoto, Scripta Mater. 54, 77 (2006).
 [9] H. Zhan, C. Zheng, W. Chen and M. Wang, Chem. Phys. Lett. 411, 373 (2005).
 [10] S. C. Yoon, S. J. Hong, M. H. Seo, Y. G. Jeong and H. S. Kim, J. Kor. Powder Metall. Inst. 11, 233 (2004).
 [11] A. Krishnan, E. Dujardin and T. W. Ebbesen, Phys. Rev. B 58, 14013 (1998).
 [12] K. Mukhopadhyay, C. D. Dwivedi and G. N. Mathur, Carbon 40, 1373 (2002).
 [13] T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose and K. Ito, J. Mater. Res. 13, 2445 (1998).