고속 충돌 시 발생하는 평면 충격파를 이용한 산화 나노 분말의 치밀화 및 기계적 특성 평가

안동현 · 김우열 · 박이주^a · 김형섭*

포항공과대학교 신소재공학과, ^a국방과학연구소

Planar Shock Wave Compaction of Oxidized Copper Nano Powders using High Speed Collision and Its Mechanical Properties

Dong-Hyun Ahn, Wooyeol Kim, Lee Ju Park^a, and Hyoung Seop Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), Pohang 790-784, Korea

^aAgency for Defense Development (ADD), Daejeon 305-152, Korea

(Received December 30, 2013; Accepted January 21, 2014)

Abstract Bulk nanostructured copper was fabricated by a shock compaction method using the planar shock wave generated by a single gas gun system. Nano sized powders, average diameter of 100 nm, were compacted into the capsule and target die, which were designed to eliminate the effect of undesired shock wave, and then impacted with an aluminum alloy target at 400 m/s. Microstructure and mechanical properties of the shock compact specimen were analyzed using an optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), and micro indentation. Hardness results showed low values (approximately 45~80 Hv) similar or slightly higher than those of conventional coarse grained commercial purity copper. This result indicates the poor quality of bonding between particles. Images from OM and SEM also confirmed that no strong bonding was achieved between them due to the insufficient energy and surface oxygen layer of the powders.

Keywords: Nano powder, Microhardness, Shock wave, Compaction

1. 서 론

나노 구조를 가지는 재료는 일반적인 조대한 구조를 가지는 기존 재료들에 비하여 뛰어난 물리적, 화학적 특성을 보여준다고 보고되고 있다[1-3]. 이런 장점은 기존의 재료에 다른 합금원소들을 첨가하여 특성 향상이나 미세조직 변화를 모색하는 전략과는 다른, 새로운 소재를 제작할 수 있는 기회를 가져다 주었으며, 이를 발판으로 수십 년간 나노 구조를 가지는 재료에 대한 연구가 다방면에서 진행되어 왔다. 이런 분야에서 가장 많은 관심과 연구가 진행된 영역은 나노 구조를 가지는 재료 자체를 제조하는 것이다.

나노 재료를 만드는 공정으로는 크게 top-down 방식과

bottom-up 방식이 존재한다. 가장 많은 연구가 진행된 top-down 방식으로는 강소성 공정(severe plastic deformation process)이 있으며, 대표적인 종류로는 등통로각 압출법(equal channel angular pressing), 고압비틀림 공정(high pressure torsion)이 있다[4-6]. 이 공정들은 대변형을 통해 나노미터 규모로 미세조직으로 미세화시키는 방법을 사용한다. 하지만, 미세화에 따른 계면 넓이가 증가하면 내부 에너지가 증가하게 되고 결정립 성장에 대한 구동력이 증가하게 되어 미세화가 멈추고 심지어는 결정립 성장이 강소성 공정 중에 발생하기도 한다. 이는 최소 미세조직의 크기의 한계를 가져온다. 이런 문제점을 극복하기 위한 연구가 진행되고 있지만, 열역학적인 한계를 극복하기에는 상당한 어려움이 따르고 있다. 이에 반해, bottom-up 방식

*Corresponding Author : Hyoung Seop Kim, TEL: +82-54-279-2150, FAX: +82-54-279-2399, E-mail: hskim@postech.ac.kr

은 강소성 공정에서 얻을 수 없는 크기의 나노 입자를 사용하여 최종 벌크화를 이루는 것을 목표로 한다. 이런 공정으로는 고온 압축(hot pressing), 진공 고온 압축(vacuum hot pressing) 그리고 고온 압출(extruding at elevated temperature) 등이 존재한다[7, 8]. 하지만, 분말의 소결을 위해 적용된 높은 온도는 나노 구조의 성장을 유발하여 기존 분말의 특성을 잃어버리게 되는 문제를 가지고 있다.

평면 충격파를 사용한 나노 분말의 치밀화는 앞서 설명한 방법들의 문제인 결정립 성장을 억제할 수 있는 한 방법으로 제안되었다[9-11]. 이 방법은 높은 압력을 수 마이크로 초 동안 분말 내에 발생시키는 과정으로, 연성을 가지는 금속 분말의 경우 충격 에너지가 분말을 변형시켜 분말과 분말 사이의 빈 공간을 채우고 표면에 열을 발생시켜 순간적인 입자 표면에서의 용융 및 응고를 통해 기존의 모상 분말이 가지고 있는 특성을 유지하며 치밀화를 시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이번 연구에서는 재현성을 가지고 평면 충격파를 발생시킬 수 있는 단일 가스 총(single gas gun) 시스템을 사용하여 표면산화된 나노 구리 분말의 치밀화를 실시하였고, 회수된 벌크 시편의 기계적 특성을 Vickers 경도 측정과 광학현미경 및 주사전자현미경을 통해 얻어진 미세조직과 연관지어 분석을 실시하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 분말은 평균 입자 크기 100 nm의 구리 분말로(나노기술, <http://www.nanopw.com/kr/html/main.php>) 그림 1은 주사전자현미경을 통해 살펴본 분말의 이미지이다. 넓은 표면적으로 인하여 분말들이 서로 응집하여 존재하는 것을 확인할 수 있고(그림 1(a)와 (b)), 높은 배율에서 각 입자들의 크기가 100 nm 규모의 크기를 가지고 각진 구 형태인 것을 그림 1(c)와 (d)에서 확인할 수 있다. 그림 2는 수소 환원 실시 전 후의 X-ray 회절 패턴의 결과이다. 산화 구리의 패턴이 사라진 것을 알 수 있다. 수소 환원 처리 전에는 검은색이었던 분말이 처리 후 핑크색으로 변하였는데 이는 분말의 검은 겉보기 색이 나노 분말의 높은 부피 비 표면적에 의한 구리 표면의 산화막 때문이라는 것을 의미한다. 해당 구리 분말들을 지름 10 mm 높이 5 mm의 공간을 가지는 캡슐에 밀도가 4.89 g/cm³가 될 수 있도록 약 1.92 g의 분말을 넣고 사전압분(pre-compaction)을 실시하였다. 압분체의 밀도가 구리의 이론 밀도보다 낮은 이유는 나노 구리 분말의 높은 산화막 비율 때문이다.

충격파가 분말에 일축 방향으로 적용시키고 실험 중 발생하는 반사파의 영향을 줄이기 위해 디자인된 연강으로

Fig. 1. Scanning electron microscope images for nano copper powder at the magnification of (a) x60, (b) x1000, (c) x15000, and (d) x60000.

Fig. 2. XRD pattern of Cu nano powder as-received (a) and after hydrogen reduction (b).

Fig. 3. Impacted target with Al projectile flying 400 m/s.

제작된 타겟에 캡슐을 넣은 후, 40 mm의 알루미늄 합금 발사체와 진공 분위기에서 질소 압력 1400 psi(실제 충돌 속도 400 m/s)에서 충돌시켰다. 그림 3는 충돌 후 타겟과 발사체의 형상을 보여준다. 알루미늄 발사체가 심하게 변형된 것을 알 수 있으며, 타겟의 뒷부분에 충격파 반사를 억제하기 위해 도입된 모멘텀 트랩 부분이 튀어나온 것을 확인할 수 있었다.

챔버 내부의 시편을 회수하기 위해서 타겟의 외부를 절단하고 캡슐을 연마하였다. 얻어진 시편을 Archimedes 원리를 이용하여 밀도를 측정하였고, 충격파 방향에 수직인 방향의 단면적을 절단 후 연마 및 에칭을 실시하여 광학현미경을 통한 미세조직 관찰을 실시하였다. 치밀화 정도 및 기계적 물성을 확인하기 위해 Future-Tech FM-700을 사용하여 300 g, 15초의 압입 조건을 가지고 Vickers 미세경도를 측정하였다. 압입 위치는 절단된 단면적을 3×3 개의 영역으로 나누고 각 영역에서 5 곳의 위치에서 경도측정을 실시하여 그 평균값 및 오차를 계산하였다. 압입 흔적 및 단면적을 추가로 관찰하기 위해 SU6600-Hitachi를 사용하여 15 kV 전압으로 주사전자현미경 관측을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

재료의 밀도 측정은 회수된 시편에서 일부분을 분리하여 실시하였고, 4.5661 g/cm³의 밀도값을 보였다. 측정된 결과가 초기 계산된 충전 밀도보다 낮은 것을 알 수 있다. 이는 충격파에 의해 분말의 밀도 상승이 이루어지지 않는다는 것을 의미한다. 이런 결과는 이론적으로는 가입된 충격 압력이 충분하지 않아 발생한 것이거나 실험적으로는 충돌이 발생하기 전에 분말을 캡슐에 넣는 과정에서 산화된 나노 분말이 압축에 큰 저항을 가짐에 따라 높은 압력에도 캡슐이 완전히 닫히지 않아서 발생한 것일 수 있다. 후자의 경우 캡슐이 큰 굴곡 없이 타겟 내부로 들어갔기 때문에 밀도 감소의 주요 영향으로 판단되지는 않는다. 따라서, 산화된 나노 구리 분말의 치밀화를 위해 충분한 압력이 작용하지 않았거나, 충격 에너지가 분말들의 결합에 제대로 사용되지 않아, 충격하중을 가하여서는 추가적인 밀도 상승을 얻을 수 없었다고 판단된다. 또한, 산화가 발생한 경우 나노 구리가 가지는 이론 밀도의 값을 정확하게 계산하기는 힘들지만, 높은 pre-compaction 압력을 캡슐에 가한 것을 고려한다면 압분체가 산화 나노 구리의 진밀도에 가까운 높은 상대 밀도를 가질 것이다. 이런 높은 사전압분 초기 밀도는 충격 치밀화 시 분말간의 결합을 위한 충분한 에너지를 발생시키는데 도움이 되지 않는다고 알려져 있다[11].

그림 4은 회수된 시편을 충격파 방향에 수직인 방향으로 자른 후 그 단면적을 에칭 후 광학현미경으로 관측한 이미지이다. 충격을 받은 면의 반대편을 제외하고 시편을 돌려 싸고 있는 부분은 나노 분말을 넣었던 캡슐의 일부분이다. 내부에 검은 색으로 존재하는 부분은 산화된 구리 분말이 존재하는 부위이고 밝은 부분은 순수 구리가 존재하는 부위이다. 캡슐과 시편의 경계 부분에 이런 밝은 구리 부위가 뚜렷하게 보이는 것을 알 수 있는 반면에 내부

Fig. 4. Optical microscope image for etched cross section perpendicular to shock wave of shock consolidated specimen. The white arrow show the direction of shock wave.

에는 산화된 구리 영역이 대부분이라는 것을 알 수 있다. 좌우측 경계면 근처의 분말들은 변형이 대각선 방향으로 발생한 것을 알 수 있었으며, 중심부와 평면 충격파가 직접적으로 들어오는 앞 부분의 분말들은 충격파 방향으로 압축을 받은 것을 확인할 수 있다. 중심부 분말 보다 경계면 분말들이 대부분 밝은 색을 띠는 것은 충격파가 지나가는 과정에서 내부에 존재하는 분말들에 비해 외각 쪽에서 변형이 많이 이루어져 산화막이 깨지며 분말들 간의 결합이 이루어졌기 때문이다. 캡슐 벽과 산화 나노 분말 사이의 마찰력에 의해 내부 분말보다 더 큰 변형을 받게 되는 된다는 것은 충격파가 들어오는 정면의 경계면 보다 빠져나가는 뒤쪽에서 더 많은 부위가 산화막이 제거된 것을 통해 그 영향을 확인할 수 있다. 산화막의 제거가 뚜렷하지는 않지만 내부에서 발견되는 밝은 영역은 충격파에 의해 부분적으로 산화막의 제거 및 분말 결합이 발생했다는 것을 보여준다. 또한, 추가적인 기계적 하중이나 변형이 시편에 가해지지 않았음에도 내부에 존재하는 크랙들을 확인할 수 있었다. 이런 결합들은 충격파에 의해 치밀화뿐만 아니라 반사되거나 간섭을 받아서 부분적으로 반-치밀화가 발생하는 것을 의미한다. 실제로 본 논문에는 기재되지는 않았지만 충돌 과정을 시뮬레이션한 결과 내부에 압축뿐만 아니라 반사되어 발생하는 인장파가 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

시편의 단면적을 9구역으로 나누어 각 영역에서 얻어진 Vickers 경도 값을 그림 5에 나타내었다. 가장 변형이 많이 된 충격파가 빠져나간 면의 영역 1과 3이 가장 큰 경도 값을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 변형이 다른 부분에 비해서 크게 발생하여 분말들을 강화시킨 것인지 아니면 분말들끼리의 결합이 형성된 것인지는 전체적인 경도 값을 일반적인 구리 재료와 비교해보면 알 수 있다. 일반적인 열처리된 상용 순수 구리의 경우 약 50 Hv 정도의 Vickers 경도 값을 보이고 top-down 방식인 고압 비틀림 공정을 통해 제작된 나노 구조 구리의(약 200 nm의 평균 결정립 크기) 경우 170 Hv 정도의 Vickers 경도 값을 보인다. 실험을 통해 얻어진 시편의 경도 값은 50~80 Hv 사

Fig. 5. Vickers hardness result at 8 regions except region 5 which are severely fractured.

이이므로 이는 상용 순수 구리와 비슷하거나 약간 높은 값이며 나노 구조를 가지는 구리보다는 매우 낮은 값이다. 구리 나노 분말의 크기가 고압 비틀림 공정을 통해 얻어진 구리 재료의 결정립 크기보다 작다는 것을 고려한다면, 영역 1과 3의 상대적으로 높은 경도 값은 변형에 의한 증가가 아니라 분말간의 결합이 다른 부위보다 잘 이루어져서 높은 값을 갖는다는 것을 알 수 있다.

충격파의 영향만을 고려할 수 있는 영역들 6, 9, 2를 살펴보면, 높은 압력이 분말의 치밀화를 용이하게 한다는 것을 알 수 있다. 일축의 이상적인 평면파는 파가 진행되는 거리에 따라 그 크기가 감소한다. 이는 충격파가 들어오는 영역 6에서 가장 큰 압력이 가해지고 빠져나가는 영역 2에서 가장 낮은 압력이 가해진다는 것을 의미한다. 이에 따라 경도 값 역시 순차적으로 70 Hv에서 50 Hv으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이런 중심 영역이 아닌 경계 영역에서의 치밀화 거동은 반대의 경향을 보인다. 즉, 영역 7의 경우 높은 압력이 가해되지만 상대적으로 분말들이 영역 6에 비해 움직일 수 있는 공간이 캡슐 및 충격파 방향성에 의해서 제한을 받기 때문에 충분한 충격 에너지가 소비되지 못하여 분말 간 결합이 잘 이루어지지 않았다. 영역 8의 경우는 영역 7과 같이 압축 방향으로 큰 변형이 발생하지 않았지만, 캡슐 벽과의 마찰력으로 변형이 발생하였고 그 에너지가 분말간 결합을 진행시켰다. 영역 1은 가장 높은 변형을 받게 되어 높은 압력의 압축에 의한 영역 6의 경우보다 높은 경도 값을 보이게 되었다. 이런 결과는 치밀화가 높은 압력뿐만 아니라 분말이 이동할 수 있는 충분한 공간적 여유가 중요하다는 것을 보여

Fig. 6. Scanning electron microscopy images on the marks on the region 1 and 2. With higher magnification right images show cracks made during micro indentation.

준다.

그림 6는 Vickers 경도를 측정하고 난 후의 시편 표면을 주사전자현미경을 (SEM) 사용하여 관찰한 것이다. 영역 1과 2에서의 미세 조직과 압입 부위를 확인할 수 있다. 앞서 설명했던 것과 마찬가지로, 영역 1에서는 캡슐 벽과 마찬가지로 형성된 대각선 방향의 심한 변형을 확인할 수 있는 반면 영역 2에서는 압축에 의한 일축 변형만을 확인할 수 있다. 각 위치에서의 고 배율 이미지를 확인해보면, 변형 부위를 따라 그리고 모서리에서 크랙들이 형성된 것을 확인할 수 있다. 이는 두 영역에서 모두 치밀화가 제대로 이루어지지 않았다는, 즉 분말간의 결합이 제대로 이루어지지 않았다는 것을 의미한다. 결론적으로 충격파를 사용한 치밀화가 제대로 이루어지지 않아 분말 간의 단단한 결합을 이루는 건전한 벌크 재료를 만들지는 못했다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 단일 가스 건 시스템을 사용하여 평면 충격파를 형성하는 방법을 사용하여 산화된 나노 구리 분말의 치밀화를 시도하였고, 회수된 시편을 사용하여 그 미세 조직 및 기계적 강도를 분석하였다. 분말들을 감싸고 있는 산화막이 일부분 충격파 에너지에 의해서 제거되는 것을 확인할 수 있었지만, 여전히 시편 내부에 상당량의 산화 구리가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 일축 압축 충격파가 분말의 변형 및 에너지 소모를 통해 분말 결합을 유도하지만, 초기 시편의 빈 공간 비율, 캡슐과의 마찰, 압축 파의 크기 등에 따라 차이를 발생시키는 것을 확인하였다. 경도 측정 후 살펴본 미세조직을 통해, 변형 부위에서 크랙이 형성된 것을 확인하였다. 이는 압축 충격파나 마찰력에 의한 변형 모두 분말 치밀화를 이루기에는 부족했다는

것을 보여준다. 나노 구조의 벌크 재료를 제작하기 위해서는 초기 밀도, 산화막의 제거 그리고 높은 압축 충격파 크기를 이용한 추가 연구가 필요하다.

감사의 글

논문은 국방과학연구소의 2011년 핵심기술(응용) 과제 (912264201) 연구비 지원에 의해 작성됐으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] M. A. Meyers, A. Mishra, D. J. Benson, Biomaterials, Prog. Mater. Sci., **51** (2006) 427.
- [2] H. Chang, J. Hfler, C. Altstetter and R. Averback, Mater. Sci. Eng. A, **153** (1992) 676.
- [3] M. Jain and T. Christman, Acta Metall. Mater., **42** (1994) 1901.
- [4] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon, Acta Mater., **46** (1998) 3317.
- [5] Z. Horita, T. Fujinami and T. G. Langdon, Mat. Sci. Eng. A, **318** (2001) 34.
- [6] A. P. Zhilyaev, G. V. Nurislamova, B.-K. Kim, M. D. Bar, J. A. Szpunar and T. G. Langdon, Acta Mater., **51** (2003) 753.
- [7] S. G. Pyo, N. J. Kim and P. Nash, Mat. Sci. Eng. A, **181** (1994) 1169.
- [8] G. R. Haff and E. M. Schulson, Metall. Trans. A, **13A** (1982) 1563.
- [9] H. N. Kim, S. N. Chang and D. K. Kim, Scripta Mater., **61** (2009) 871.
- [10] T. Chen, J. M. Hampikian and N. N. Thadhani, Acta Mater., **47** (1999) 2567.
- [11] Z. Q. Jin, K. H. Chen, J. Li, H. Zeng, S.-F. Cheng, J. P. Liu, Z. L. Wang and N. N. Thadhani, Acta Mater., **52** (2004) 2147.