분말시스압연법에 의한 CNT 강화 Al기 복합재료의 제조 및 평가

이성희* · 홍동민

국립목포대학교 신소재공학과

Fabrication and Evaluation of Carbon Nanotube Reinforced Al Matrix Composite by a Powder-in-sheath Rolling Method

Seong-Hee Lee* and Dongmin Hong

*Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University,
Muan-gun, Chonnam 534-729, Korea*

(Received February 7, 2014; Accepted February 12, 2014)

Abstract A powder-in-sheath rolling method was applied to a fabrication of a carbon nano tube (CNT) reinforced aluminum composite. A STS304 tube with an outer diameter of 34 mm and a wall thickness of 2 mm was used as a sheath material. A mixture of pure aluminum powders and CNTs with the volume contents of 1, 3, 5 vol was filled in the tube by tap filling and then processed to 73.5% height reduction by a rolling mill. The relative density of the CNT/Al composite fabricated by the powder-in-sheath rolling decreased slightly with increasing of CNTs content, but exhibited high value more than 98. The grain size of the aluminum matrix was largely decreased with addition of CNTs; it decreased from 24 μm to 0.9 μm by the addition of only 1 volCNT. The average hardness of the composites increased by approximately 3 times with the addition of CNTs, comparing to that of unreinforced pure aluminum. It is concluded that the powder-in-sheath rolling method is an effective process for fabrication of CNT reinforced Al matrix composites.

Keywords: Powder-in-sheath rolling, Multi-walled carbon nanotubes, Al matrix composite, Mechanical property, Micro-structure

1. 서 론

복합재료는 서로 다른 물성을 갖는 두 가지 이상의 이종 재료를 혼합함으로써 단일재료로는 얻을 수 없는 물성을 구현 할 수 있고, 혼합되는 재료의 종류, 비율, 형상 및 분포 등을 정밀하게 제어함으로써 원하는 물성을 다양하게 조절 할 수 있는 장점을 지니고 있다. 최근 항공우주산업, 자동차산업, 전자산업, 군수산업 등 첨단 고부가가치 산업의 발달은 기존 부품의 성능 향상과 함께 신기능을 가지는 새로운 부품 개발을 필요로 하고 있다. 그러나 현재 사용되고 있는 단일재료만을 이용하여 요구되는 물성을 충족시키기에는 한계가 있다. 이를 극복하기 위해 기존 재료의 물성 한계를 극복할 수 있으며 신기능의 부여가

가능한 복합재료가 새로운 대안으로 제시되고 있다. 그 중 알루미늄기 입자분산 복합재료는 고비강도, 뛰어난 내마모성 등 우수한 기계적 성질을 나타내고 있으며, 경량의 이점과 철계 합금의 대체 구조재료로서 주목을 받고 있다[1]. 대표적인 제조방법으로는 용탕교반법(stir casting)을 비롯한 액상 프로세서[2, 3]와 분말야금법으로 대표되는 고상 프로세스[4, 5]로 크게 나눌 수 있다. 액상공정은 제조 공정이 간단하므로 저비용의 이점이 있으나, 강화입자의 균일 분산과 그 양의 조절에 어려움이 있다. 한편, 분말야금법은 강화입자의 양을 쉽게 제어할 수 있으며, 강화입자의 종류와 모양의 종류를 자유롭게 선택할 수 있는 장점이 있으나, 제조 공정이 복잡하므로 고비용의 단점이 있다. 분말야금법을 이용한 알루미늄 분말의 벌크화에는 큰 가

*Corresponding Author : Seong-Hee Lee, TEL: +82-61-450-2494, FAX: +82-61-450-2498, E-mail: shlee@mokpo.ac.kr

공량을 부여할 수 있는 열간 단조나 열간 압출과 같은 소성 가공법이 자주 이용된다[6]. 그러나, 단조나 압출 가공은 1차 가공 공정이며, 2차 가공을 필요로 하므로 생산성에 한계를 가지고 있어 제조단가의 상승 요인으로 작용하고 있다. 분말야금법의 일종인 분말시스압연(powder-in-sheath rolling, PSR)법은 혼합 분말을 튜브에 충전 후 연속적인 압연 공정만을 이용하여 벌크형 판상의 복합재료를 제조할 수 있으므로 제조 단가 면에서 매우 유리한 공정이라 할 수 있다[7-9].

한편, 카본나노튜브(CNT)를 강화재로 한 Al기 복합재료의 제조에 관한 연구 또한 많은 주목을 받고 있다. CNT는 기존의 복합재료용 강화재에 비해 우수한 강도, 탄성, 전기 및 열전도도 등을 가지고 있으므로, 방열용 IT부품소재 및 탄소나노튜브/금속 나노복합재료를 제조하는 경우, 금속기지가 갖는 고인성 및 가공성과의 상승 작용으로 인해 기존의 소재보다 뛰어난 성능의 복합재료의 개발이 크게 기대된다. 그러므로 최근 CNT강화 Al기 복합재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[9-13]. 그러나 대부분의 연구가 제조공정에 있어서 열간 압출 등 2차 가공공정이 필요한 전통적인 방법을 채택하고 있어 여전히 생산성의 한계를 가지고 있다. 본 연구팀은 최근 분말시스압연법에 의한 CNT강화 Al기 복합재료의 제조에 대한 연구를 진행하고 있으며 여러 가지 유의미한 연구 결과를 발표한 바 있다[9]. 본 연구에서는 지난 연구 결과를 참고로 튜브의 재질을 달리하고 CNT의 함량을 다양화하였으며 압연 조건을 달리하는 등 PSR법을 적용하였으며, 제조한 CNT/Al 복합재료의 미세조직 및 기계적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편준비

그림 1에 PSR법의 제조공정 모식도를 나타내었다. 본 연구에 사용된 알루미늄분말은 순도가 99.5%로 아토마이즈법에 의해 제조되었으며 평균 크기가 150 μm 이었으며(그림 2), 강화재인 CNT는 직경이 20 nm, 길이가 10 μm 인 다중벽 CNT였다. Al분말과 CNT강화재의 혼합분말은 CNT의 체적분율이 1, 3, 5%가 되도록 한 후, 볼밀하여 제조되었다. 비교를 위하여 순수 Al 분말만의 볼밀도 같은 조건에서 이루어졌다. 피복(sheath) 재료로는 외경 34 mm, 살 두께 2 mm, 길이 150 mm인 STS304 튜브를 사용하였으며, 사용 전 1100°C에서 1h동안 피복 재료로서 필요한 열처리를 실시하였다. 그림에서와 같이, 피복재의 한쪽 끝단을 핸드프레스기로 완전히 봉하고 tap filling 하여 혼합 분말을 충전한 후 피복재의 다른 한쪽 끝단을 조금의 틈을 남겨 놓고 봉하였다. 그 후 진공로(200 Torr, 승온 5°C/

Fig. 1. Flow chart showing the fabrication procedure of CNT/Al composite by powder in sheath rolling.

Fig. 2. SEM micrograph of pure aluminum powders used in present study.

min)에서 400°C, 2h 동안 탈가스 처리를 한 후 남은 끝단 부분을 완전히 봉한 후 롤 직경 150 mm의 2단 압연기로 다패스 냉간압연을 실시하여 두께 34 mm를 9 mm(총압하율: 73.5%)로 압연하여 CNT/Al복합재료를 제조하였다. 압연 후 피복재인 STS304를 제거하여 복합재료의 미세조직 및 기계적 특성을 평가하였다.

2.2. 시험 및 특성분석

제조한 복합재료의 상대밀도는 아르키메데스법을 이용

Fig. 3. Optical micrographs observed at plane perpendicular to rolling direction(RD plane) of pure aluminum and CNT/Al composite fabricated by powder in sheath rolling.

하여 측정하였으며, X선 회절분석은 Rigaku Instrument 장비를 이용하여 Cu $K\alpha_1$ 방사선의 $1.54\text{\AA}$ 파장으로 측정하였다. 경도 시험은 비커스 경도로 하중 50 g 으로 10초간 유지하여 측정하였다. 복합재료의 미세조직은 압연방향과 수직인 면(RD면)을 연마 및 다이아몬드 현탁액으로 기계연마한 후 에칭용액($\text{HF:H}_2\text{O}=1:9$)으로 10~15초 동안 화학 부식하여 광학현미경으로 관찰하였다. 또한 EBSD 측정은 종단면(TD면)을 전해연마를 한 후 관찰하였다. EBSD 지도는 순 Al재의 경우 $46.00\text{ mm} \times 100.68\text{ }\mu\text{m}$ 면적을 step size $0.25\text{ }\mu\text{m}$, CNT 첨가된 복합재료의 경우 $11.97\text{ }\mu\text{m} \times 26.25\text{ }\mu\text{m}$ 면적을 step size 70 nm 로 측정하였으며, CI(confidence index)가 0.1 이하의 값은 제외하여 분석하였다. 결정립 크기 분석은 결정립계의 부정합각을 2도, 15도로 나누어 분석하였다. 또한, 결정립계의 불일치각은 임계각도 2도로 선정하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3에 PSR법에 의해 제조한 복합재료의 RD면의 중앙부와 양 끝단부의 광학현미경 조직사진을 나타내었다. 순 Al 및 1~5 vol% CNT/Al 복합재료에서 양 끝단은 치밀화가 충분히 이루어지지 않아 화살표로 표시한 것과 같은 다양한 크기의 공동(void)이 부분적으로 관찰된다. 중앙부에서도 작은 크기의 공동이 부분적으로 발견되지만 양 끝단에 비해 분말간의 결합이 많이 이루어져 치밀

Fig. 4. The ND colour map(a) and the grain boundary map(b) observed at plane perpendicular to transverse direction(TD plane) of pure aluminum fabricated by powder in sheath rolling.

화가 크게 진전되어 있음을 알 수 있다. 이와 같이 양 끝단에서 치밀화가 부족했던 것은 압연 시 중앙부위에 비해 끝단 부위의 압축변형 및 전단변형이 부족하여, 분말간의 실질적인 접촉 및 소성변형이 미흡하였기 때문이며 분말 시스압연에서 종종 관찰되는 현상이다[9]. 순 알루미늄의 경우, 그림과 같이 많은 입계가 관찰 되는데, 이것은 화살표로 표시한 바와 같이 Al분말간의 경계와 분말 내의 결정립계를 나타낸다. CNT/Al 복합재료의 경우는 원래의 형상은 뚜렷이 관찰되지 않으며, 치밀하고 복잡한 조직을 나타내었다.

그림 4는 순 Al재의 TD면 중심부위의 EBSD ND 지도(그림 4a)와 결정립계(GB) 지도(그림 4b)를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이, Al분말간 경계와 결정립계가 뚜렷이 구별되어 그림 3의 OM 조직사진과 잘 대응하고 있으며, 평균 결정립의 크기는 $24\text{ }\mu\text{m}$ 이었다.

그림 5는 1 vol% CNT/Al 복합재료의 TD면 중심부위의 EBSD ND 지도(그림 5a)와 결정립계(GB) 지도(그림 5b)를 나타낸 것이다. 순 Al재와는 달리, 결정립이 압연방향으로 크게 연신되어 있으며, 결정립계는 확연히 관찰이 되지만 분말간의 결합 경계는 확인하기 어려웠다. 또한 평균 결정립 크기도 0.9로 크게 미세화되어 있음을 확인할 수 있다. 이것은 1 vol.%의 CNT 첨가로 모재인 알루미늄의 결정립 크기를 submicron order로 미세화시킬 수 있음을 나타낸다. 이와 같은 결정립 미세화는 볼밀 과정과 압연공정의 두 과정 중에 부여된 강한 소성변형에 의해 결정립 분단과 동시에 회복에 의한 동적 재결정이 활발하게 발생한 것에 기인한 것이며, CNT의 첨가가 Al기지의 결정립 미세화에 매우 효과적임을 잘 나타내 준다.

Fig. 5. The ND colour map(a) and the grain boundary map(b) observed at plane perpendicular to transverse direction(TD plane) of 1 vol% CNT/Al composite fabricated by powder in sheath rolling.

Fig. 6. XRD peaks of pure aluminum and CNT/Al composites fabricated by powder in sheath rolling.

그림 6은 순 Al과 1~5 vol% CNT/Al 복합재료의 ND면을 XRD로 측정하여 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 순 Al제와 CNT 3 vol%까지 첨가한 복합재료의 경우, 반응 생성물 피크는 Al만 나타났다. 이것은 XRD 장비로 검출하기에는 CNT 함량이 너무 적었기 때문으로 사료된다[11]. 또한, CNT 함량이 증가할수록 생성된 Al 피크가 약간 고각으로 이동하는 것이 관찰되는데 이것은 Al 기지내 CNT에 의한 격자상수 변화에 의한 것이라 사료된다[13]. 5 vol% CNT/Al 복합재료의 경우는 3 vol%까지 동정되지 않았던 C의 피크가 검출 되었다.

그림 7에 CNT 첨가에 따른 복합재료의 상대밀도를 나타내었다. 그림에서와 같이 상대밀도는 CNT 함량이 증가할수록 매우 조금씩 감소하였다. 이것은 압연과정 중 피복

Fig. 7. Relative density of pure aluminum and CNT/Al composites fabricated by powder in sheath rolling.

Fig. 8. Vicker's hardness distribution in width direction(a) and the average hardness(b) of pure aluminum and CNT/Al composites fabricated by powder in sheath rolling.

재의 강도로 인한 분말간 결합 미흡과 CNT 응집체에 존재하는 공동으로 다소 공극률이 증가하였기 때문이라 사료된다. 그림에도 불구하고 상대밀도가 98%이상의 높은

값을 나타내었으며, 이것은 PSR법으로 복합재료를 제조할 경우, 분말간의 결합이 충분히 이루어질 수 있음을 시사한다.

그림 8은 RD면에서 폭 방향으로 측정한 비커스 경도분포 변화[그림 8(a)]와 평균경도[그림 8(b)]를 나타낸 것이다. 그림 8(a)에서와 같이 순 Al재와 1 vol% CNT/Al 복합재료의 경우 폭 방향으로 비교적 균일한 경도분포를 나타내지만, 3, 5 vol% CNT/Al 복합재료의 경우는 부위에 따라 경도 차이가 크게 나타남을 알 수 있다. 이것은 CNT 첨가량의 증가에 따라 CNT분포의 불균일성도 증가하였기 때문이라 사료된다. 또한 평균경도는 강화재가 첨가되지 않은 순 Al재의 경우 30 Hv인데 반해, CNT 1 vol%재의 경우는 107 Hv를 나타내어 약 3.5배의 큰 경도 증가를 나타내었다. 또한 CNT의 함량이 증가함에 따라 경도도 증가하여 5 vol% CNT/Al 복합재료에서는 124 Hv의 높은 평균 경도를 나타내었다. 여기서 CNT/Al 복합재료가 순 Al에 비해 높은 경도값을 나타내는 것은 강화재인 CNT 자체의 높은 경도 효과 이외에 볼밀과 압연 공정 중에 모재인 Al내에 결정립미세화와 전위밀도 증가가 효과적으로 이루어졌기 때문이라 사료된다[14].

4. 결 론

분말시스압연법을 이용한 CNT 강화 알루미늄기 복합재료를 제조하여 특성을 분석한 결과, 다음과 같이 결론 내릴 수 있다. 첫째, 분말시스압연법에 의해 상대밀도가 98% 이상의 건전한 CNT 강화 Al기 복합재료를 제조할 수 있었다. 둘째, 제조한 CNT/Al 복합재료의 경도는 CNT 함량 증가에 따라 증가하였으며, 5 vol.% 첨가 시 순 Al보다 약 4배 증가한 124 Hv를 나타내었다. 셋째, CNT 첨가는 Al기지의 결정립미세화에도 매우 효과적이었으며,

CNT 1 vol%의 첨가로 submicron order로의 결정립미세화가 가능하였다.

감사의 글

본 논문은 2013학년도 목포대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] I. J. Palmear: Light Alloys, Arnold, Butterworth-heinemann Press, London, 325 (1995).
- [2] Y. Genma, Y. Tsunekawa, M. Okumiya and N. Mohri: Materials Transactions, JIM, **38** (1997) 232.
- [3] K. Otori, H. Watanabe and Y. Takeuchi: Mater. Sci. & Tech., **3** (1987) 57.
- [4] N. C. Kothari: Powder Metall. Int., **18** (1986) 321.
- [5] S. H. Hong and K. H. Chung: Mater. Sci. Eng., **A194** (1995) 165.
- [6] W. F. Wang: Powder Metall., **38** (1995) 289.
- [7] S. H. Lee and C. H. Lee: J. Kor. Powd. Met. Inst., **10** (2003) 103.
- [8] S. H. Lee and C. H. Lee: J. Kor. Powd. Met. Inst., **11** (2004) 259.
- [9] D. M. Hong, W. J. Kim and S. H. Lee: J. Kor. Powd. Met. Inst., **23** (2013) 11.
- [10] S. H. Joo and H. S. Kim: Trans. Mater. Process., **19** (2010) 423 (Korea).
- [11] A. M. K. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, M. Taher and S. Lanka: Com. Sci. Tech., **70** (2010) 2237.
- [12] H. J. Choi, D. H. Bae: Mater. Sci. Eng., **A528** (2011) 2412.
- [13] J. K. Lim, K. H. Choe, S. S. Kim and G. S. Cho: Kor. J. Met. Mater., **51** (2012) 317.
- [14] A. M. K. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, A. Abdel Gawad and P. Borah: Mater. Sci. Eng., **A508** (2009) 167.