구리튜브를 피복재로 이용한 분말시스압연법에 의해 제조된 CNT/Al 복합재료의 미세조직 및 기계적 특성

이 성 희*

국립목포대학교 신소재공학과

Microstructure and Mechanical Properties of CNT/Al Composite Fabricated by a Powder-in-Sheath Rolling Method utilizing Copper Tube as a Sheath

Seong-Hee Lee*

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

(Received August 18, 2014; Revised September 17, 2014; Accepted September 18, 2014)

Abstract A powder-in-sheath rolling (PSR) process utilizing a copper alloy tube was applied to a fabrication of a multi-walled carbon nanotube (CNT) reinforced aluminum matrix composite. A copper tube with an outer diameter of 30 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 93.3% height reduction by a rolling mill. The relative density of the CNT/Al composite fabricated by the PSR decreased slightly with increasing of CNTs content, but showed high value more than 98%. The average hardness of the 5%CNT/Al composite increased more than 3 times, compared to that of unreinforced pure Al powder compaction. The hardness of the CNT/Al composites was some higher than that of the composites fabricated by PSR using SUS304 tube. Therefore, it is concluded that the type of tube affects largely on the mechanical properties of the CNT/Al composites in the PSR process.

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

1. 서 론

최근, 카본나노튜브(CNT)를 강화재로 한 Al기 복합재료의 제조에 관한 연구가 많은 주목을 받고 있다[1, 2]. 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 개발에 유망한 강화재로서 크게 기대된다. 그러나 지금까지의 CNT/Al 복합재료의 제조에 대한 대부분의 연구는 가압 소결 등 1차 고화 후에 열간 압출 등 2차 가공공정이 필요한 전통적인 방법을 채택하고 있어 여전히 제조단가 등 생산성

의 한계를 가지고 있다. 이와 같은 생산성의 한계를 극복하는 하나의 대체 프로세스로서 분말시스압연(powder-in-sheath rolling, PSR)법[3-9]을 고려할 수 있다. PSR법이란 금속제 튜브 안에 모상 및 강화재의 복합분말을 충전하여 양 끝단을 봉한 후에 압연함으로써 분상강화 복합재료를 제조하는 공정을 말한다. 이 방법은 연속생산이 가능한 압연 공정만으로 간편하게 복합재료를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한 혼합분말의 조합과 사용하는 피복재로 사용하는 금속튜브의 종류를 다양화할 수 있다는 장점이 있다. 특히, 피복재의 경우, 사용하는 튜브의 재질에 따라 복합분말에 가해지는 소성변형량이 달라질 수 있으므로 피복재의 재질은 복합재료의 특성에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다. 본 연구팀은 지난 연구에서 6061 알루미늄 튜

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

브[8], SUS304 튜브[9]를 피복재로 사용하여 CNT/Al 복합 재료를 성공적으로 제조하여 그 특성을 평가한 바 있다. 또한, SUS304 튜브의 경우 소성가공성의 한계로 인하여 최대 압연 압하량에 한계가 존재하였다. 본 연구는 그 후속 연구로 구리 튜브를 피복재로 한 분말시스압연법으로 CNT/Al 복합 재료를 제조하였으며 미세조직 및 기계적 특성을 조사하여 이전 연구의 결과와 비교 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편준비

그림 1에 PSR법의 간단한 제조공정 모식도를 나타내었다. 본 연구에 사용된 알루미늄분말은 이전 연구[9]와 동일한 것으로, 순도가 99.5%로 아토마이즈법에 의해 제조되었으며 평균 크기가 150 μm 이었으며, 강화제인 CNT는 순도가 95%이상이며 직경이 20 nm, 길이가 10 μm 인 다중벽 구조의 CNT를 사용하였다. Al분말과 CNT강화제의 혼합분말은 CNT의 체적분율이 1, 3, 5 vol.%가 되도록 한 후, 고에너지 볼밀공법을 이용하여 Al-CNT 복합 분말을 제조하였다. 고에너지 볼밀은 attrition mill 장치를 사용하여 순수 Al분말과 CNT(0, 1, 3, 5 vol.%)를 환원 분위기에서 회전 속도비 400 rpm에서 6 시간동안 기계적인 혼합을 하였다. 사용한 볼의 재질은 스테인리스 볼이며, 볼과 구리분말의 질량비는 15:1이고 분말의 응집을 방지하기 위하여 1 wt.%의 스테아르산을 첨가하였다. 피복(sheath) 재료로는 외경 30 mm, 살 두께 2 mm, 길이 150 mm인 구리 튜브를 사용하였다. 구리튜브는 순도가 99.5%인 경기동파이프(주) 제품이며, 구입 후 600°C에서 1시간 동안 어닐링한 후 시스재료로 사용하였다. 시스압연은 이전 연구와 동일한 방법으로 혼합분말을 tap filling 하여 구리튜브에 충전하여 핸드 프레스기로 양 끝단을 봉한 후, 롤 직경 150 mm의 2단 압연기로 평균압하율 약 30%로 7회의 다패스(multi-pass) 냉간압연하여 최종 두께 2 mm까지 줄여 1~5% CNT/Al 복합 재료를 제조하였다. 본 연구에서의 총압하율은 93.3%로 지난 연구의 총압하율 73.5%에 비해 훨씬 높은 것으로 구리 튜브의 소성변형성이 우수하기 때

문에 가능했던 결과이다.

2.2. 시험 및 특성분석

제조한 복합재료의 상대밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며, 경도 시험은 비커스 경도로 하중 50 g으로 10초간 유지하여 측정하였다. 복합재료의 미세조직은 압연방향과 수직인 면(RD면)을 연마지 및 다이아몬드 현탁액으로 기계연마한 후 에칭용액($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:9$)으로 10~15초 동안 화학 부식하여 광학현미경으로 관찰하였다. 또한, 제조한 복합재료에 대하여 상온에서 인장시험을 실시하였다. 시험편은 표점거리 25 mm, 폭 6 mm로 인장축이 압연방향과 일치하도록 방전가공기로 잘라 판상 인장 시험편을 제작하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 PSR법에 의해 제조한 복합재료의 RD면의 폭 방향의 끝단부위에서 두께방향으로 관찰한 광학현미경 조직사진을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 CNT가 함유되어 있지 않은 알루미늄 분말성형체는 충분히 고화가 잘 진행되어 있으며, 또한 폭 방향으로 결정립들이 연신되어 있음이 관찰된다. 이것은 양쪽 끝단 부위까지 압연에 의한 소성변형이 충분히 이루어져 분말의 고화가 순조롭게 진행된 것을 잘 나타내 준다. 복합재료의 경우에도 CNT와 알루미늄의 복합분말의 고화가 비교적 순조롭게 진행되어 그림 2(b)~(d)와 같이 1, 3, 5 vol.% CNT/Al 복합재료에서 매우 치밀한 미세조직을 나타내었다. 다만, 3, 5 vol.% CNT/Al 복합재료의 경우는 화살표로 표시한 것과 같이 몇 가지 형태의 공동(void)이 부분적으로 관찰되기도 하였다. 이것은 CNT함량 증가에 따른 분말간의 소성유동성 저하로 인해 끝단 부위에서 분말간의 결합이 다소 미흡하였기 때문인 것이라 사료된다.

그림 3은 PSR법에 의해 제조한 복합재료의 RD면의 폭 중앙부위의 두께방향으로의 광학현미경 조직사진을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 중앙부위에서는 분말간의 치밀화가 끝단에 비해 더 크게 진전되어 더욱 건전한 복합 재료가 제조되었음을 알 수 있다. 또한 폭 방향으로의 변형이 끝단 부위에 비해 더욱 증가하여 폭 방향으로 연신된 미세조직 이방성이 선명하게 관찰되며, 3, 5 vol.% CNT/Al 복합재료에서도 공동이 거의 발견되지 않았다.

그림 4는 PSR법에 의해 제조한 복합재료의 CNT함량 증가에 따른 상대밀도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 상대밀도는 알루미늄 분말성형체에서 거의 100%를 나타내지만 CNT 함량이 증가할수록 매우 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 CNT 함량의 증가에

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

Fig. 2. Optical micrographs observed at a side part of plane perpendicular to rolling direction(RD plane) of pure aluminum powder compact (a) and 1 (b), 3 (c), 5% (d) CNT/Al composites fabricated by powder in sheath rolling.

Fig. 3. Optical micrographs observed at center of plane perpendicular to rolling direction (RD plane) of pure aluminum powder compact (a) and 1 (b), 3 (c), 5% (d) CNT/Al composites fabricated by powder in sheath rolling.

따른 상대밀도의 감소는 이전 연구[9]에서도 언급한 것과 같이, 압연과정 중 피복재의 변형저항 증가로 인한 분말간 결합 미흡, CNT 응집체에 존재하는 공동, 그리고 복합분말의 소성유동성의 저하 등으로 인한 공극률 증가 때문이라 사료된다.

그림 5는 인장시험으로 얻은 공칭응력-공칭변형량 곡선

을 나타낸 것이다. 그림과 같이, 알루미늄 분말성형체의 경우, 인장 강도는 137 MPa로 비교적 낮고 균일연신율보다 국부연신율(local elongation)이 큰 다소 특이한 곡선을 나타내었다. 그러나 CNT가 참가된 복합재료의 경우, 연신율은 다소 감소하였으나 400 MPa이상의 큰 인장강도를 나타내었다. 특히, 5%CNT/Al복합재료의 경우, 알루미늄

Fig. 4. Relative density of pure aluminum powder compact and CNT/Al composites fabricated by powder in sheath rolling.

분말성형체의 약 3배인 409 MPa의 인장강도를 나타내었다. 여기서 CNT첨가로 인한 큰 강도 증가는 다음과 같은 3가지가 주요요인이라 사료된다. 첫째, 첨가된 CNT 자체에 의한 강화 효과, 둘째, 볼 밀링시 CNT의 존재로 인해 부가적으로 가해지는 Al분말의 가공경화 효과, 셋째, 다패스 압연시 CNT의 존재로 인해 부가적으로 가해지는 Al분말의 가공경화 및 조직미세화 효과 등이다. 그리고 CNT 함량 증가에 따른 강도 증가 효과는 그리 크지 않았는데

Fig. 5. Nominal stress-nominal strain curves of pure aluminum powder compact and CNT/Al composites fabricated by powder in sheath rolling.

이것은 비교적 높은 공극률과 과다한 가공경화로 인한 소성불안정성이 주요요인이라 사료되며, 3, 5%CNT/Al복합재료의 다소 비정상적 공칭응력-공칭변형량 곡선에서도 나타나 있다.

그림 6은 알루미늄 분말성형체 및 CNT/Al 복합재료의 인장과단면을 나타낸 것이다. 알루미늄 분말성형체는 그림과 같이 전형적인 등축 입내딤플 파단면을 나타낸다. 그러나 CNT/Al 복합재료의 경우는 전단방향으로 늘어나고 뭉개진 딤플의 형태를 가진 방향성 있는 입내전단파괴 모

Fig. 6. Tensile fracture surfaces of pure aluminum powder compact (a) and 1 (b), 3 (c), 5% (d) CNT/Al composites fabricated by powder in sheath rolling.

Fig. 7. Vicker's hardness distribution in width direction (a) and the average hardness (b) of pure aluminum powder compact and CNT/Al composites fabricated by powder in sheath rolling.

양을 나타내었다.

그림 7은 RD면에서 폭 방향으로 측정한 비커스 경도분포 변화[그림 7(a)]와 평균경도[그림 7(b)]를 나타낸 것이다. 그림 7(a)에서와 같이 알루미늄 분말성형체와 CNT/Al 복합재료 모두 폭 방향으로 비교적 균일한 경도분포를 나타내었다. 이것은 피복재를 SUS304를 사용했던 지난 연구[9]의 결과(3, 5%CNT/Al복합재료의 경우 매우 불균일한 경도분포를 나타내었음)와 다소 다른 결과이다. 이것은 구리 튜브 사용으로 인한 총압하중 증가가 튜브내의 분말의 유동을 원활하게 한 것과 복합분말간의 고른 소성변형을 촉진시켜 경도의 불균일성을 해소하였기 때문으로 해석된다. 또한, 그림 7(b)에 나타나 있는 것과 같이, 평균 경도는 1%의 CNT 첨가로 크게 증가하였고, 그 후에도 CNT 함량이 증가할수록 경도가 점차적으로 증가하여 5%CNT/Al복합재료의 평균경도는 128 Hv로 알루미늄 분말성형체의 40 Hv에 비해 3배 이상의 경도값 증가를 나타내었다. 그림 8은 본 연구의 평균 경도값을 이전 연구 결과[9]와 비교하여 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 피복재로 구리 튜브를 사용한 것이 SUS304튜브에 비해 모든 복합재료에

Fig. 8. Comparison of average Vicker's hardness of pure aluminum powder compact and CNT/Al composites fabricated by powder in sheath rolling between this study and previous study.

서 약간씩 높은 경도값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 튜브 재질 자체의 효과 보다는 총압연압하중 증가로 인해 분말상호간의 결합이 원활이 이루어진 것과 모재인 알루미늄의 조직 미세화 및 가공경화로 인한 경도증가 효과가 중첩된 것이 그 주요 원인이라 사료된다. 즉, 본 연구의 경우 총압하중이 93.3%(상당변형률: 2.66)로 이전 연구(SUS304 튜브)[9]의 총압하중 73.5%(상당변형률: 1.33)에 비해 약 20%정도 높았으며, 상당변형률으로는 약 2배 더 높은 변형률이 부가되었기 때문이라 사료된다. 이것은 분말시스압연에 있어서, 피복재의 재질에 따라 부가할 수 있는 변형률에 차이가 있으며 그로 인해 복합재료의 기계적 특성에도 큰 영향을 미칠 수 있음을 잘 나타내 준다고 할 수 있다.

4. 결 론

구리 튜브를 이용한 분말시스압연법으로 CNT 강화 알루미늄기 복합재료를 제조하여 특성을 분석한 결과, 다음과 같이 결론 내릴 수 있다. 첫째, 상대밀도가 98% 이상의 건전한 CNT 강화 Al기 복합재료를 제조할 수 있었다. 둘째, 제조한 CNT/Al 복합재료의 강도는 CNT 함량 증가에 따라 증가하였으며, 5 vol.% 첨가 시 알루미늄 분말성형체에 비해 약 3배 증가한 409 MPa의 인장강도를 나타내었다. 셋째, 구리튜브를 피복재로 한 본 연구에서 SUS304튜브를 피복재로 한 지난 연구에 비해 우수한 경도를 나타내었다. 이것은 구리튜브의 우수한 소성변형능에 의한 총압하중 증대로 혼합 분말간 결합력이 향상된 것과 조직 미세화 및 전위밀도 향상에 의한 가공경화에 기인한다.

참고문헌

- [1] S. H. Joo and H. S. Kim: Trans. Mater. Proces., **19**(7) (2010) 423.
- [2] J. K. Lim, S. Y. Choi, K. H. Choe, S. S. Kim and G. S. Cho: Kor. J. Met. Mater., **51**(5) (2013) 385 (*Korean*).
- [3] S. H. Lee: J. Kor. Powd. Met. Inst., **9** (2002) 153 (*Korean*).
- [4] S. H. Lee and C. H. Lee: J. Kor. Powd. Met. Inst., **10** (2002) 97 (*Korean*).
- [5] S. H. Lee and C. H. Lee: J. Kor. Powd. Met. Inst., **9** (2002) 153 (*Korean*).
- [6] S. H. Lee and C. H. Lee: J. Kor. Powd. Met. Inst., **10** (2003) 103 (*Korean*).
- [7] S. H. Lee and C. H. Lee: J. Kor. Powd. Met. Inst., **11** (2004) 259 (*Korean*).
- [8] D. M. Hong, W. J. Kim and S. H. Lee: Kor. J. Meter. Res., **23** (2013) 607 (*Korean*).
- [9] S. H. Lee and D. M. Hong: J. Kor. Powd. Met. Inst., **21** (2014) 50 (*Korean*).