분말시스압연법에 의한 5 vol% CNT/Al 복합재료의 제조 및 평가

홍동민¹ · 김우진² · 이성희^{1†}

¹국립목포대학교 신소재공학과, ²홍익대학교 신소재공학과

Fabrication and Evaluation of 5 vol% CNT/Al Composite Material by a Powder in Sheath Rolling Method

Dongmin Hong¹, Woo-Jin Kim² and Seong-Hee Lee^{1†}

¹Department of Advanced Materials Science and Engineering,
Mokpo National University, Muan-gun, Chonnam 534-729, Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, Sangsu-dong, Seoul 121-791, Korea

(2013년 10월 2일 접수 : 2013년 10월 14일 최종수정 : 2013년 10월 14일 채택)

Abstract A powder in sheath rolling method was applied to the fabrication of a carbon nano tube (CNT) reinforced aluminum composite. A 6061 aluminum alloy tube with outer diameter of 31 mm and wall thickness of 2 mm was used as a sheath material. A mixture of pure aluminum powder and CNTs with a volume content of 5 % was filled in the tube by tap filling and then processed to an 85 % reduction using multi-pass rolling after heating for 0.5 h at 400 °C. The specimen was then further processed at 400 °C by multi-pass hot rolling. The specimen was then annealed for 1 h at various temperatures that ranged from 100 to 500 °C. The relative density of the 5vol% CNT/Al composite fabricated using powder in sheath rolling increased with increasing of the rolling reduction, becoming about 97 % after hot rolling under 96 % total reduction. The relative density of the composite hardly changed regardless of the increasing of the annealing temperature. The average hardness also had only slight dependence on the annealing temperature. However, the tensile strength of the composite containing the 6061 aluminum sheath decreased and the fracture elongation increased with increasing of the annealing temperature. It is concluded that the powder in sheath rolling method is an effective process for fabrication of CNT reinforced Al matrix composites.

Key words powder in sheath rolling, carbon nano tube, aluminum matrix composite, mechanical property, microstructure.

1. 서 론

금속기 복합재료(MMC)는 고비강도, 뛰어난 내마모성 등 우수한 기계적 성질을 나타내므로, 많은 연구자들의 관심의 대상이 되어 왔다. 특히, 알루미늄기 입자분산 복합재료는 경량의 이점이 있으므로, 기존의 철계 합금의 대체 구조재료로서 선박, 자동차 및 항공기 등 여러 수송기기의 활용도가 점점 증가하는 추세에 있으며, 그 제조방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 지금까지 제안된 제조법으로는 용탕교반법(stir casting)을 비롯한 액상 프로세서^{2,3)}와 분말야금법으로 대표되는 고상 프로세

스^{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 가공량을 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 요인

[†]Corresponding author

E-Mail : shlee@mokpo.ac.kr (S. -H. Lee, Mokpo Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

으로 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 cost면에서 매우 유리한 공정이라 할 수 있다.^{7,8)} 지금까지 PSR법을 이용한 복합재료의 제조 사례로는 Al/Al₂O₃복합재료,⁷⁾ Al/SiC복합재료⁸⁾ 등이 있다. Al₂O₃와 SiC 강화입자는 Al기 복합재료의 강화재로 이전부터 많이 사용되고 있으나, 압연시에 발생하는 강화입자의 깨짐(cracking)과 모상과의 분리(debonding) 등으로 인해 강화 효과를 제대로 발휘하지 못하는 문제점이 있었다.⁹⁾ 그런데 최근 탄소나노튜브(CNT)를 강화재로 한 연구가 많은 주목을 받고 있다.^{10,11)} 탄소나노튜브는 기존의 복합재료용 강화재에 비해 월등히 우수한 강도, 탄성, 전기 및 열전도도 등을 가지고 있어, 방열용 IT부품소재 및 탄소나노튜브/금속 나노복합재료를 제조하는 경우, 금속기지가 갖는 고인성 및 가공성과의 상승 작용으로 인해 기존의 소재보다 뛰어난 성능의 복합재료의 개발이 기대된다. 그러므로 본 연구에서는 CNT를 강화재로 한 알루미늄기 복합재료를 PSR법으로 제조하여 미세조직 및 기계적 성질을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편준비

Fig. 1에 PSR법의 제조공정 모식도를 나타내었다. Atomize법에 의해 제조된 순 알루미늄분말(평균크기: ~150 μ m, 순도 99.5 %이상)과 직경이 20 nm, 길이가 10 μ m인 CNT 5 vol. %를 ball milling하여 혼합분말을 제조하였다. 혼합된 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진을 Fig. 2에 나

Fig. 1. Flow chart showing fabrication procedure of 5vol% CNT/Al composite by powder in sheath rolling.

Fig. 2. SEM micrographs showing the morphologies of pure Al powders (a) and CNTs (b) after mixing by ball milling.

타내었다. Fig. 2(a)에서와 같이 알루미늄 분말은 종횡비가 작은 타원형의 형상을 하고 있으며, 그런 알루미늄 분말에 CNT가 붙어 있는 모습도 Fig. 2(b)에서 관찰된다. 피복(Sheath) 재료로는 외경 31 mm, 살 두께 2 mm, 길이 300 mm인 6061 Al 튜브를 사용하였으며, 사용 전 400 °C에서 1h에서 피복재로서 필요한 열처리를 실시하였다. 그 후, 피복재의 한쪽 끝단을 hand press기로 완전히 봉하고 tap filling 하여 분말을 충전한 후 피복재의 다른 한쪽 끝단을 조금의 틈을 남겨 놓고 봉하였다. 그 후 진공로에서 400 °C, 1h 동안 탈가스 처리를 한 후 남은 끝단 부분을 완전히 봉한 후 400 °C에서 다패스(multi-pass) 열간압연을 하여 Al/CNT복합재료를 제조하였다. 그 후, 복합재료의 특성향상을 위하여 400 °C에서 여러 시간 동안 1차 어닐링(primary annealing)을 실시하였다. 여기서, 이 시편(즉, 외경 31 mm에서 5 mm(총압하율 85.3 %)까지 압연하여 열처리를 한 시편)을 Sample1이라 하고, 열처리를 하지 않고 1.2 mm(총압하율 96 %)까지 압연 후 100~500 °C에서 1h동안 어닐링(secondary annealing)한 시편을 Sample2로 하기로 한다.

2.2 시험 및 특성분석

제조한 복합재료의 상대밀도는 아르키메데스법을 이용

하여 측정하였으며, 기계적 특성은 경도시험과 인장시험을 통해 평가하였다. 경도시험은 비커스 경도로 하중 0.5 kg으로 10초간 유지하여 측정하였다. 인장시험은 방전가 공기로 절취한 평행부 길이 22.5 mm, 폭 5 mm, 두께 1 mm인 표준 인장시험편으로 하였으며, 10^{-3}s^{-1} 의 일정한 변형속도로 측정하였다. 복합재료의 광학현미경 미세조직은 sand paper 및 diamond현탁액으로 기계적 연마 후에 칭용액($\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$)으로 10~15sec 동안 화학 부식하

여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Sample1 복합재료의 미세조직 및 기계적 특성

Fig. 3에 PSR법에 의해 제조한 sample1 복합재료의 횡단면의 중앙부위와 양 끝단부위의 광학현미경 조직사진을 나타내었다. As rolled재의 경우, 양 끝단은 치밀

Fig. 3. Optical micrographs observed at plane perpendicular to rolling direction of the sample1 fabricated by powder in sheath rolling.

Fig. 4. Vicker's hardness distribution in width direction (a) and the average hardness (b) of the sample1 fabricated by powder in sheath rolling.

화가 충분히 이루어지지 않아 분말의 형상 그대로를 관찰할 수 있는 부분도 있으며, 화살표로 표시한 것과 같은 큰 공동(voids)이 부분적으로 관찰된다. 중앙부위에서도 작은 크기의 공동이 부분적으로 발견되지만 양 끝단에 비해 분말간의 결합이 많이 이루어져 치밀화가 크게 진전되어 있음을 알 수 있다. 이와 같이 양 끝단에서 치밀화가 부족했던 것은 압연시 튜브의 큰 광폭율에 대응하여 분말입자의 퍼짐 이동이 양 끝단으로까지 이르지 못하여 분말간의 실질적인 접촉 및 소성변형이 이루어지지 못하였기 때문이라 사료된다. 400 °C에서 1h 또는 5h동안 어닐링한 재료는 As rolled 재료에 비해 중앙부위에서 치밀화가 진전되나 양 끝단에서는 여전히 공동이 부분적으로 관찰됨을 알 수 있다.

Fig. 4에 제조한 sample1 복합재료의 종단면(RD면)에서 폭 방향으로 측정한 비커스 경도분포 변화(Fig. 4a)와 평균경도(Fig. 4b)를 나타내었다. Fig. 4(a)에서와 같이 복합재료의 중앙부위는 비교적 높은 경도분포를 나타내고 있으나 다소 불균질하며, 양 끝단부위는 매우 낮은 경도값을 나타내었다. 특히, As rolled재와 400 °C, 0.5h 어닐링 시편의 경우, 중앙부위에 비해 경도가 절반 이하의 낮은 값을 나타내었다. 그러나 Fig. 4(a)에서와 같이, 평균경도는 어닐링 시간이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 400 °C, 5h어닐링재의 경우 경도가 107 Hv로 As rolled재(91 Hv)에 비해 16 Hv 만큼 높게 나타났다. 이와 같은 경도분포는 Fig. 3의 조직사진과 잘 대응한다.

Fig. 5는 sample1의 중앙부위의 어닐링 시간에 따른 상대밀도의 변화를 나타낸 것이다. 그림과 같이 복합재료의 상대밀도는 어닐링 시간에 큰 영향을 받지 않았으며 5h의 어닐링 후에도 87~89 %의 상대밀도를 그대로 유지하였다. 여기서 비교적 분말 벌크화가 양호했음에도 불구하고 어닐링시간에 따라 상대밀도가 증가하지 않은 이

유는 어닐링 도중 알루미늄 분말이 더욱 산화되어 경한 Al_2O_3 피막층이 더욱 두꺼워진 것과 강화제인 CNT의 존재로 인해 알루미늄 확산이 방해받아 전반적인 분말간 치밀화가 크게 진전되지 못했기 때문이라 생각된다.

3.2 sample2의 미세조직 및 기계적 특성

Fig. 6에 sample2 복합재료의 As rolled재, 300 °C와 400 °C에서 1h동안 어닐링한 시편의 종단면의 광학현미경 미세조직을 나타내었다. 그림에서와 같이 As rolled재, 어닐링재 모두 분말간 결합이 충분히 이루어져 sample1에서 관찰되었던 기공은 전혀 관찰되지 않았다. 또한 As rolled재와 어닐링재 사이에 유의미한 미세조직적인 차이도 존재하지 않았다. 이것은 추가적인 열간압연만으로 이미 분말간의 결합이 충분히 달성되었음을 의미한다. 실제로 sample2의 상대밀도는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 어닐링 조건에 상관없이 97 %이상의 큰 값을 나타내었다. Fig. 8은 sample1과 sample2의 복합재료 중 As rolled

Fig. 6. Optical micrographs showing microstructure of the sample2 fabricated by powder in sheath rolling. (a) As rolled, (b) Annealed at 300 °C for 1h, (c) Annealed at 500 °C for 1h.

Fig. 5. The variation of relative density with annealing time at 400 °C of the sample1 fabricated by powder in sheath rolling.

Fig. 7. The variation of the relative density with annealing temperature of the sample2 fabricated by powder in sheath rolling.

Fig. 8. The comparison of relative density between sample1 and sample2 fabricated by powder in sheath rolling.

Fig. 10. Mechanical properties of the sample2 fabricated by powder in sheath rolling.

Fig. 9. The variation of Vicker's hardness distribution (a) and the average hardness (b) with annealing temperature of the sample2 fabricated by powder in sheath rolling.

재와 어닐링 조건이 같은 시편의 상대밀도를 비교해 놓은 것이다. 그림에서와 같이 추가적인 열간압연에 의해 제조된 sample2의 상대밀도가 크게 향상된 것을 알 수

Fig. 11. SEM micrographs showing tensile fracture of sample2. (a) As rolled, (b) Annealed at 500 °C for 1h.

있다. 또한 Fig. 6에서 화살표로 나타낸 바와 같이 CNT/Al 복합재료와 6061 Al 피복재 부위의 경계(interface)는 평탄하지 않고 기복이 심한 것을 알 수 있다. 이것은 압연시 피복재에 대한 복합재료 부위의 변형저항이 부위마다 달라 나타나는 현상이라 사료된다.

Fig. 9(a)는 sample2의 폭 방향의 경도분포를 나타낸 것이다. 어닐링 조건에 관계없이 폭 방향으로 일정한 경

도분포를 나타내고 있는데 이것은 모든 부위에서 분말의 벌크화가 충분히 달성되었음을 시사한다. 또한, 어닐링 온도에 따라 경도값이 다소 변화하였으나 특정한 경향을 나타내지는 않았으며, Fig. 9(b)에서와 같이 110 Hv의 경도값 부근의 값을 나타내었다.

Fig. 10은 제조한 sample2 복합재료의 상온 인장시험 결과를 정리하여 나타낸 것이다. 인장시험은 피복재를 제거하지 않고 실시하였다. 그림에서와 같이, 어닐링 온도가 증가함에 따라 복합재료의 인장강도는 감소하고 연신율, 특히 국부연신율이 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 열처리 과정 중 알루미늄 시스의 연화(softening) 작용으로 인한 결과라 사료된다.

Fig. 11은 sample2의 As rolled재와 500 °C, 1h 어닐링재의 인장파단면의 SEM사진을 나타낸 것이다. As rolled재의 인장파면은 분말의 형상이 관찰되는 부위도 부분적으로 관찰되었으나, 어닐링재에서는 분말의 형상을 거의 관찰하기 어렵고 화살표로 표시한 바와 같이 연성(dimple)파면이 많이 관찰되었다. 이것은 어닐링에 의해 모상인 알루미늄의 연화가 진전되었음을 확인시켜 준다.

4. 결 론

시스압연법을 이용한 CNT 강화 알루미늄기 복합재료를 제조하여 특성을 분석한 결과, 다음과 같이 결론내릴 수 있다. 시스압연법에 의해 총압하율 85 %까지 압연할 경우, 상대밀도가 약 88 %를 나타내었으며, 경도 또한 부위에 따라 불균질한 분포를 나타내어 복합분말의 고화가 충분치 못하였으나, 총압하율을 96 %로 증가시킬 경우 상대밀도가 97 %이상의 건전한 CNT 강화 알루미늄기 복합재료를 제조할 수 있었다. 또한, 피복재를 포함한 건전한 복합재료의 경우, 어닐링 온도가 증가함에

따라 인장강도가 감소하고 연신율이 다소 증가하는 전형적인 연화현상을 나타내었다. 그러므로 시스압연법에 의한 CNT강화 Al기 복합재료의 제조의 경우, 어닐링 온도 제어 보다는 압연압하율을 크게 제어하는 것이 건전한 복합재료 제조에 더욱 효과적이라 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 지원 중견핵심과제(공동)(2009-0086408)와 미래창조과학부 및 정보통신산업진흥원의 IT 융합 고급인력과정 지원사업의 연구결과로 수행되었습니다(NIPA-2013-H0401-13-2006).

References

1. I. J. Palmear, *Light Alloys*, Arnold, Butterworthheinemann Press, London 325 (1995).
2. Y. Genma, Y. Tsunekawa, M. Okumiya and N. Mohri, *Mater. Trans. JIM.*, **38**, 232 (1997).
3. K. Ohori, H. Watanabe and Y. Takeuchi, *Mater. Sci. Tech.*, **3**, 57 (1987).
4. N. C. Kothari, *Int. of Powder Metall.*, **18**, 321 (1986).
5. S. H. Hong and K. H. Chung, *Mater. Sci. Eng.*, **A194**, 165 (1995).
6. W. F. Wang, *Powder Metall.*, **38**, 289 (1995).
7. S. H. Lee and C. H. Lee, *J. Kor. Powder Metall. Inst.*, **10**(2), 103 (2003).
8. S. H. Lee and C. H. Lee, *J. Kor. Powder Metall. Inst.*, **11**(3), 259 (2004).
9. J. C. Lee and K. N. Subramanian, *Mater. Sci. Eng.* **A159**, 43 (1992).
10. S. H. Joo and H. S. Kim, *Trans. Mater. Proces.* **19**(7), 423 (2010).
11. J. K. Lim, S. Y. Choi, K. H. Choe, S. S. Kim and G. S. Cho, *Kor. J. Met. Mater.* **51**(5), 385 (2013).