

# CNT/Cu 혼합분말의 ECAP 공정 시 치밀화 및 소성변형 거동 해석

팜광<sup>1</sup>, 윤승채<sup>1</sup>, 정영기<sup>2</sup>, 김형섭<sup>1,#</sup>

## Analyses of Densification and Plastic Deformation during Equal Channel Angular Pressing of CNT/Cu Powder Mixtures

P. Quang, S. C. Yoon, Y. G. Jeong, 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 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.

**Key Words** : Carbon nanotubes; Metal matrix nanocomposite; Equal channel angular pressing; Plastic deformation homogeneity; Densification

### 1. 서론

최근에 나노미터 크기의 극미세 영역에서 새로운 물리현상과 향상된 물질특성을 나타내는 연구결과가 보고되면서 나노과학기술이라는 새로운 영역이 태동하게 되었고, 이러한 나노과학기술은 앞으로 21세기를 선도해 나갈 수 있는 과학기술로써 전자정보통신, 의약, 소재, 제조공정, 환경 및 에너지 등의 분야에서 미래의 기술로 부각되었다. 나노과학기술 분야 중에서도 특히 탄소나노튜브 (Carbon NanoTube; CNT)는 새로운 물질특성의 구현이 가능하여 기초연구의 중요성과 산업적 응용성이 동시에 크게 각광을 받고 있다. CNT는 기존의 입자 및 섬유형 강화재에 비해 강도, 탄성성능이 우수하며, 동시에 전기전도도, 열전도도 등의 우수한 물리적 특성과 화학적 안정성으로 인하여

복합재료의 강화재로 사용되는 경우 기존재료의 한계를 극복할 수 있을 것으로 기대되어 선진국에서는 관련 분야의 원천기술 연구에 집중하고 있다.

금속기지 나노복합재료는 나노크기 강화재의 우수한 강도, 탄성계수, 열전도도 및 전기전도도와 금속기지의 높은 인성, 가공성을 이용하여 기존 소재의 한계를 뛰어넘는 성능을 갖는 신소재의 개발이 가능하다. 금속기지 나노복합재료 분야에 관한 외국의 연구사례를 살펴보면 나노강화재/금속 계면 특성 제어기술, 나노강화재의 금속기지내 분산 및 배열 기술, 나노복합재료의 벌크화 기술 등이 해결되어야 할 핵심원천기술로 제시되고 있다. CNT/금속 나노복합재료는 기존의 금속기지 복합재료의 강도, 내마모성, 열 및 전기전도도를 향상시키기 위해 연구가 시작되었으며, Ti, Al, Cu 기지를 이용한 나노복합재료 제조가 시도되었다.

1. 충남대학교 나노공학부

2. 한국생산기술연구원 생산공정기술본부

# 교신저자: hskim@cnu.ac.kr

그러나 이런 높은 기대와 관심에 비해 기존의 CNT/금속나노복합재에 대한 연구들을 살펴보면 아직까지 CNT의 구조 및 CNT 강화재와 금속 기지간의 구체적인 기초연구와 시도가 매우 미비한 시도에 지나지 않고 있으며, 고강도 복합재의 제조과정에서 중요한 요소로 작용하는 강화재의 분산 및 배열, 금속기지의 미세조직 및 결정립도에 관한 문제를 해결해야 하는 중요한 문제로 남아있다. 같은 이유로, 실제 제조공정에 있어서도 입자분산 금속복합재료나 섬유강화 금속복합재료 제조공정에 이용되던 함침 주조공정 등을 그대로 답습하여 제조를 시도하고 있어, CNT의 분산, CNT와 금속기지의 혼합 및 배열 문제가 해결되지 않고 있다.

따라서 본 연구를 진행함에 있어서 CNT/Cu 기지 나노복합재료의 효율적인 제조공정 개발을 위해 이론적 모델링을 실시하고 최근 합금화 방법에 다양하게 사용되어지는 SPD (Severe Plastic Deformation) 공정을 사용하여 실제 CNT/Cu 기지 나노복합재의 분산 및 배열을 효과적으로 이룰 수 있는 방법을 연구하고자 한다.

## 2. 분말 ECAP

ECAP (Equal Channel Angular Pressing) 공정은 특정한 교차 각과 모서리각을 가지는 통로의 내부로 재료를 통과시킴으로서, 다른 소성 가공법에 비하여, 재료의 내부에 비교적 균일한 심한 전단 변형을 가하는 소성 가공 공정이다. 이 공정은 구소련의 Segal 에 의해 처음으로 개발 되었으며, 재료를 통로에 반복해서 통과시키는 간단한 공정을 통해서 시편에 초기의 단면 형상을 유지한 상태로 초미세 결정 조직을 만들 수 있어서 전 세계적인 활발히 연구가 진행되고 있다. 그림 1 은 ECAP 다이의 개략도이다. 입구와 출구, 두 채널을 재료가 통과하면서 전단변형을 받는다. 동일한 단면형상을 가지는 두 개의 통로는 변형에 중요한 설계변수인 통로 교차각  $\Phi$  와 외측모서리각  $\Psi$  를 이룬다. 이 두 설계변수는 1 회 ECAP 공정에서 재료에 부과되는 총 변형량을 결정한다. ECAP 의 소성역학적인 공정에 분말 고형화 (Consolidation)를 적용하여, 분말에 많은 유효 변형률을 주면서 파괴가 일어나지 않으며, 결정립의 성장이 적고, 진밀도에 가까운 분말 치밀화 (Densification)에 사용될 수 있다.

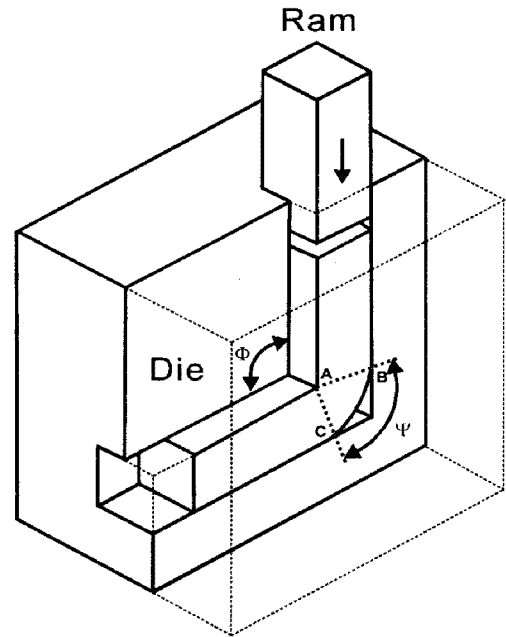


Fig. 1 schematic diagram of ECAP dies.

고기능의 급속응고 분말, 기계적 합금 분말, 나노 분말 등으로부터 미세 조직을 유지하면서 진밀도의 고형화를 이룰 수 있는 분말 성형법이 필요하다. 고상에서 분말의 고형화는 소성 변형에 의하여 주로 이루어지므로 응력, 온도, 가공시간 및 응력/온도의 비가 미세조직을 유지하면서 치밀한 부품을 얻을 수 있는 중요한 공정 변수가 된다. 분말 또는 리본의 비정질 또는 나노결정질 상태의 미세조직을 유지하면서 진밀도를 얻으려는 시도가 재료과학 분야에서 계속되어 왔다. 이들 중 몇몇 방법은 높은 압력을 가하여 전위의 미끄러짐에 의한 분말 입자의 소성 변형을 이용하여 기공을 채우고, 또 다른 방법들은 높은 온도에 에서 압력을 가하여 전위와 확산 유동을 동시에 이용하여 기공을 소멸시킨다. 고성능의 완전 치밀화 분말 야금재료를 얻기 위해서는 고형화 공정에서 치밀화와 뿐만 아니라 미세 조직을 유지하며 이 두 가지를 모두 얻기 위해서는 재료에 따른 공정의 선택 및 가공 변수를 잘 조절할 필요가 있다. 특히 나노 분말 재료와 비정질 나노 복합분말 재료의 고형화 과정에서는 결정화 및 결정립 성장을 억제하여야 하므로 최대한 가공 온도를 낮추고 높은 치밀화를 이룰 수 있는 공정 및 가공 기술이 필요하다.

분말 ECAP를 공정을 통해 등압 (Iso-static

pressing)과 전단 응력 (shear stress)을 시편에 줄 수 있는데 전단응력이 증가하면 전위가 증가하여 결정립 미세화 현상이 일어나며, 분말 표면의 산화층이나 불순물 등이 깨지면서, 분말 결합력을 증가 시키지만, shear failure는 오히려 분말 결합력을 감소시킨다. 또한 초기 일축 하중을 받으므로 등압을 통해 분말 치밀화를 기대할 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 피복을 사용한 분말 ECAP을 각 위치와 피복과 분말을 표시한 것이다. 분말 표면에 있는 것이 피복이다. 분말 그 자체만을 사용할 경우 그 마찰계수 값이 상당히 크기 때문에 역응력이 크게 작용하여 분말 ECAP 공정을 시행할 수 없다. 따라서 그런 문제를 해결하기 위해 피복을 사용하여 분말 ECAP 공정을 시행하였다.

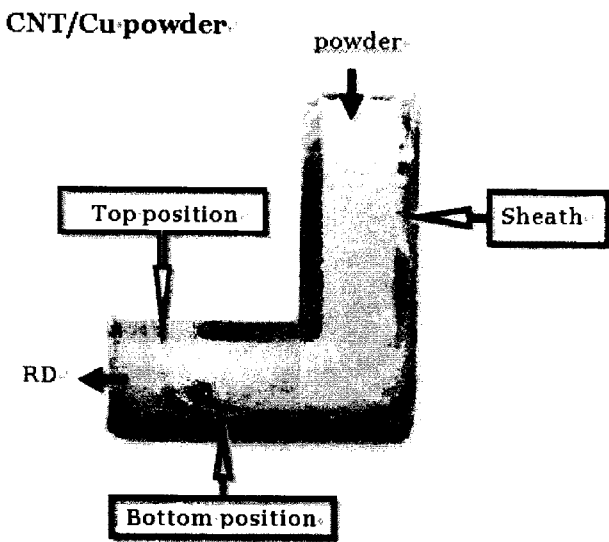


Fig. 2 Workpiece material and marked positions in sheath powder ECAP.

그림 3은 top position에 해당하는 피복과 분말의 등압과 전단응력의 값을 시간에 따라 추적한 값을 나타낸 그래프이다. top position에서는 등압 값이 주 변형대에서 급격히 증가하였다가 주 변형대를 통과한 이후 급격히 감소하는 것이

다. X축에서 4~5 초를 보면, 그 시간에는 압력 값이 떨어졌다가 다시 피복은 더 높은 등압을 받고, 분말은 피복과 비슷한 등압 값을 받게 된다. 그 이유는 피복의 경우에는 분말 보다 먼저 주 변형대에서 전단응력을 받으며, 분말과 피복이 주 변형대에 변형이 되는 시간차를 두게 되고 변형을 받게 된다. 그때 피복과 분말 사이에 표면 공간 (surface gap)이 생기게 되어 등압 값이 떨어지게 된다. 그러나 피복이 주 변형대를 통과하는 6 초에는 크게 등압이 걸리고, 주 변형대의 모서리를 통과하기 때문에 높은 등압과 전단응력이 걸리게 된다. 그 영향으로 분말의 등압 값도 조금 올라가는 현상이 나타나게 된다. 또한 top position에서는 압력이 주 변형대를 통과한 이후 거의 0에 도달하는 것이 정상적인 현상인데, 피복의 벌크재료 같은 경우는 0이 되지만, 분말은 지속해서 압력을 받고 있다. 이는 피복이 분말재료에 가하는 압력이 지속되어 그 등압이 분말에 작용하고 있음을 알 수 있다 ( $S_{22}$  방향의 등압). 또한 top position 부분의 분말은 전단응력 값이 요철을 보이며, 전단응력을 받지만, 실제 금속 분말이 받는 유효 변형률은 1에 해당하는 값을 받는다. 피복과 분말 사이에 서로 침투하고 채우는 현상으로 인해 전단 응력이 요철을 보인다. 서로 다른 성격의 두 재료가 ECAP 각을 통과하며 나타나는 현상으로 이해할 수 있다.

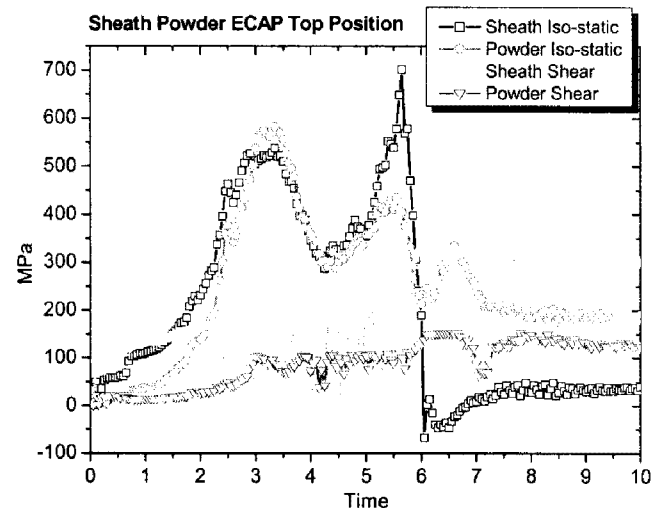
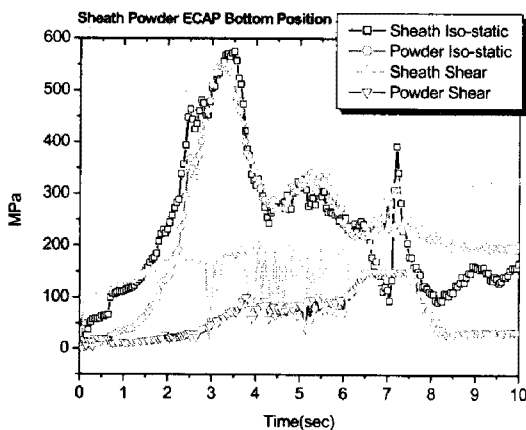


Fig.3 Iso-static pressure and shear stress histories in the top position during sheath powder ECAP.

그림 4는 피복을 사용한 분말 ECAP 공정에서 bottom position을 시간에 따라 등압과 전단응력 값을 나타낸 것이다. ECAP 공정에서는 bottom position이 주 변형대를 통과한 후 압력을 받는 것으로 알아 본 바가 있다. 피복을 사용한 분말 ECAP 경우에도 등압 값이 0이 되지 않고, 등압 값이 잔류하고 있는 것을 확인할 수 있다. 7 초에서 피복의 등압 값이 순간 증가하는 것은 피복이 다이의 주 변형대를 통과한 이후 bottom position이 corner gap을 형성하고 바로 다이에 다시 부딪힘으로 순간적으로 등압 값이 증가한 것이다. ( $S_{22}$ : 출구 방향으로 작용하는 주응력) 또한 피복의 전단응력 값이 2.5~6.5초까지 요철을 하는 이유는 피복과 분말이 주 변형대를 통과하면서도 피복이 분말에 침투하여 들어가기 때문이다. 피복을 사용한 분말 ECAP의 경우 초기값이 등압이 높은 것이 아니라 전단응력 값이 더 높게 시작이 된다. 이는 램에 의해 등압이 걸리지만, 진밀도가 아닌 분말과 피복이 상하보다는, 좌우로 더 채우려고 하기 때문이며, 이런 현상은 초기에 재료가 얼마든지 파괴가 될 수 있음을 나타내는 바이다. 그러나 그 시간이 극히 짧은 시간이어서 실제로 분말의 경우 파괴되어도 변형이 일어나는 동안 얼마든지 분말결합을 이룰 수 있다. 피복을 사용하는 분말 ECAP 경우 top position과 bottom position이 모두 잔류 등압이 있는 것을 관찰할 수 있는데, top의 경우에는  $S_{22}$ (상부로부터 수직인 방향)의 주응력이 작용하고, bottom의 경우에는  $S_{11}$ (출구방향으로 수평 방향)의 주응력이 잔류 등압이다.



**Fig. 4 Hydrostatic pressure and shear stress histories in the bottom position during sheath powder ECAP.**

## 4. 결론

CNT와 Cu의 혼합분말을 초기 재료로 시작하여 치밀화된 벌크나노복합재료를 제조하기 위한 공정으로 피복을 이용한 분말 ECAP 공정을 수행하고 유한요소해석을 수행하였다. 초기의 정수압으로 인하여 분말의 치밀화가 이루어지나 그 후로 전단변형이 발생하여 파괴의 가능성을 높게 한다.

## 후기

This research was supported by a grant (code #: 05K1501-00511) from 'Center for Nanostructured Materials Technology' under '21st Century Frontier R&D Programs' of the Ministry of Science and Technology, Korea. The authors thank the Changsung Co. for supporting copper powders and ILJIN Nanotech. Co. for supporting their CNTs.

## 참고 문헌

- [1] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. (1985)  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene. *Nature* 318, p. 162.
- [2] Iijima, S. (1991) Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* 354, pp. 56-57.
- [3] Popov, V. N. (2004) Carbon Nanotubes: Properties and Application. *Mater. Sci. Eng.* R43, pp. 61-102.
- [4] Lau, K-T., Chipara, M., Ling, H-Y. & Hui, D. (2004) On the Effective Elastic Moduli of Carbon Nanotubes for Nanocomposite Structures. *Composites B35*, pp. 95-101.
- [5] Gil Sevillano, S. J., Van Houtte P. & Aernoudt, E. (1980) Large Strain Work Hardening and Textures. *Prog. Mater. Sci.* 25, pp. 69-412.
- [6] Segal, V. M. (1995) Materials Processing by Simple Shear. *Mater. Sci. Eng.* A197, pp. 157-164.
- [7] Valiev, R. Z. (2001) Developing SPD Methods for Processing Bulk Nanostructured Materials with Enhanced Properties. *Met. Mater. Int.* 7, pp. 413-420.