

## 분말 ECAP 공정으로 제조된 탄소나노튜브/Cu 나노복합재료의 기계적 성질

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

### Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Cu Nanocomposites Produced by Powder Equal Channel Angular Pressing

Seung Chae Yoon, Young Gi Jeong, Hyoung Seop Kim

(Received April 11, 2006)

#### Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) have been the subject of intensive studies for applications in the fields of nano technologies in recent years due to their superior mechanical, electric, optical and electronic properties. Because of their exceptionally small diameters ( $\approx$  several nm) as well as their high Young's modulus ( $\approx$  1 TPa), tensile strength ( $\approx$  200 GPa) and high elongation (10-30%) in addition to a high chemical stability, CNTs are attractive reinforcement materials for light weight and high strength metal matrix composites. Although extensive researches have been performed on the electrical, mechanical and functional properties of CNTs, there are not many successful results on the mechanical properties of CNT dispersed nanocomposites. In this paper, we applied equal channel angular pressing for consolidation of CNT/Cu powder mixtures. We also investigated the hardness and microstructures of CNT/Cu nanocomposites used experimental for metal matrix composites.

**Key Words** : Carbon Nanotubes, Metal Matrix Composite, Nanocomposites, Powder Consolidation, Equal Channel Angular Pressing, Mechanical Properties

#### 1. 서 론

최근 산업이 발달하면서 고밀도, 소형화 및 고강도의 소재에 대한 연구가 다양한 분야에서 진행되고 있다[1]. 이는 기존에 사용되어 온 재료와 달리 차별화된 소재를 다양한 범위에 적용함으로써 고부가가치 산업을 창출할 수 있기 때문이다. 따라서 여러 소재를 조합하여 단일소재에서 얻을 수 없었던 우수한 물성을 얻기 위해, 복합재료에 대한 연구가 더욱 활발히 이루어지고 있다.

탄소나노튜브(carbon nanotubes: CNT)는, 1985년에 Kroto와 Smalley가 탄소의 동소체의 하나인 Fullerene을 처음 발견한 이후[2], 1991년 이 새로운 물질을 연구하던 일본전기회사(NEC) 부설연구소의 Iijima가 전기방전법에 의해 흑연 음극상에 형성시킨 탄소덩어리를 투과전자현미경을 통해 분석하는 과정에서 가늘고 긴 대롱 모양의 CNT를 발견하여 알려지게 되었다[3]. 이후 CNT의 특성과 기본 물성에 대한 연구가 가속해서 진행되었으며, 이 재료의 산업적 적용을 위해 많은 투자가 이루어지고 있다. 반면, CNT의 여러 특성 중 특히 기

1. 충남대학교 대학원 나노공학부 박사과정  
2. 한국생산기술연구원  
# 교신저자 : 충남대학교 나노공학부, hskim@cnu.ac.kr

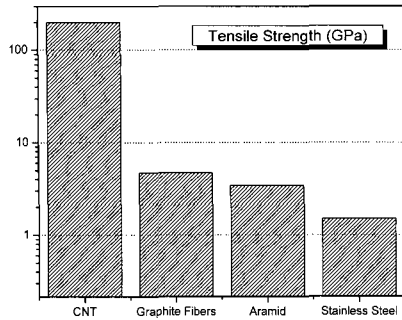


Fig. 1 Comparison of the tensile strength of different engineering materials[4]

계적 물성이 약 1 TPa의 탄성계수, 약 200GPa의 높은 인장강도 및 10-30%에 이르는 연신율 등 매우 우수한 것으로 잘 알려져 있지만(Fig. 1[4] 참조), CNT 자체가 직경이 수 nm로서 너무 작고 현재의 기술로는 고가이므로 단독으로 구조용 재료로 사용될 수는 없으며, 따라서 유효크기를 가지는 재료의 기지에 복합재료로 사용되어야 한다.

복합재료는 일반적으로 2종 이상의 재료를 조합함으로써 단독 소재가 나타낼 수 없는 성질을 발휘하게 하는 재료를 말하는데, 특히 금속기지 복합재료는 단일 소재에 비하여 비강도, 비탄성율이 높으며, 기계적 성질이 우수한 장점을 지니고 있다[5~7]. Cu의 경우, 고강도화를 이루기 위해 Cu-Be, Cu-Sn, Cu-Nb 및 Cu-Ag 등과 같은 합금의 개발이 진행되며, 최근에는 합금이 아닌, 심한소성변형법에 의한 결정립 미세화 및 기계적 특성향상에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다[8~10]. 이러한 연구 방향은 Cu의 물성을 향상시키기 위해 많은 분야에서 진행되고 있으며, 이와 같은 연구는 복합재료 분야에 있어서도 마찬가지로 이루어지고 있다[11~13].

기존에 발표에 의하면, CNT는 세라믹과 고분자기지에서의 복합재료로 사용되는 사례들이 있으나[14~16], 금속재료를 기지로 하는 복합재료로 사용되는 발표 및 실제 적용 사례는 매우 드물다. 특히나 금속기지복합재료에서 향상된 물성을 발표한 예는 아직까지 없는데, 이러한 원인은 주조법으로 제조 시 분산의 문제가 해결되지 않고 있고, 분말야금법으로 제조 시 CNT와 금속분말의 고형화(consolidation) 방법이 확립되지 않았기 때문이다.

이에 본 연구에서는 Cu 기지에 고강도화를 위

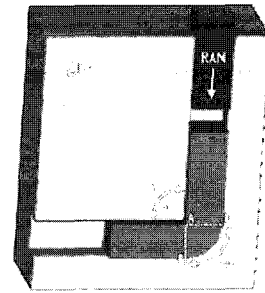


Fig. 2 Schematic illustration of ECAP die

해 CNT를 강화상으로 첨가하여 나노복합재료를 제조하고, 제조된 나노복합재료의 미세조직과 기계적 성질을 고찰하고자 한다. CNT/Cu 금속기지 복합재료를 제조하기 하기 위해 분말형태의 혼합을 통해 분말고형화를 이루어 CNT의 Cu 기지 내의 분산과 계면 특성을 고찰하고자 하였으며, 분말고형화 공정으로는 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 심한소성변형법의 하나인 등통로각압축(Equal Channel Angular Pressing: ECAP) (Fig. 2)[17]를 사용하여 ECAP 공정 및 미세조직의 변화에 따른 기계적 물성을 평가하고 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구를 위해서 일진나노텍(주)에서 전기합성법으로 제조하여 제공한 단층벽 CNT를 사용하였다. 사용된 CNT는 일반적으로 초기에 합성된 경우 다발(bundle) 형태로 심하게 뭉쳐있다. 본 실험에서 사용한 CNT다발의 경우 직경은 약 10nm, 길이는 약 20 $\mu$ m이고, CNT를 부피비를 설정하여 Cu 분말과 혼합하였으며, 부피비는 5vol%로 하였다. 사용된 Cu의 분말은 창성(주)에서 제공되었으며 분말입도는 2~3 $\mu$ m이다(Fig. 3).

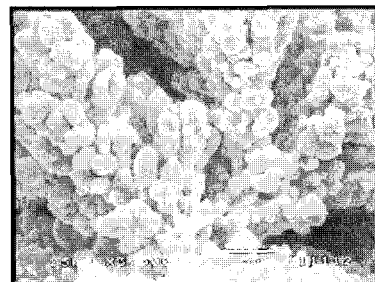


Fig. 3 SEM image of initial Cu powders

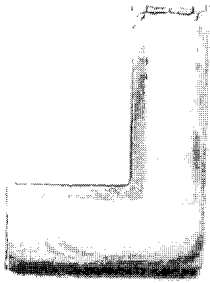


Fig. 4 Sheath and powders during powder ECAP

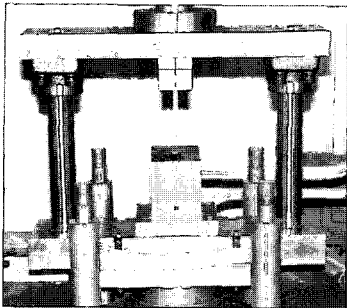


Fig. 5 ECAP press and die set

혼합된 CNT/Cu 분말을 99.9%의 에탄올에 넣고 초음파 처리를 하였는데, 이는 CNT의 경우 반데르발스 힘에 의해 서로 뭉치는 경향이 강하기 때문에 초음파로 이용하여 초기에 Cu 기지에 분산을 이루기 위함이다[18~20]. 약 1시간 동안의 초음파 처리가 끝나면 50℃ 대기 중에서 건조하여 에탄올이 남지 않도록 처리하였으며, 건조된 CNT/Cu 분말을 Cu 피복재(sheath)에 넣어 분말을 충전시켰다. Fig. 4에 본 연구실에서 주로 사용하는 Cu 피복재를 나타내었다. 피복재의 외형 크기는 6mm×6mm×50mm이다.

Fig. 5는 본 연구에 사용된 ECAP 금형을 나타내며, 공정 중간에 시편의 절취를 간편하게 하기 위해 분리형(split) 금형을 사용하였다. CNT/Cu 혼합분말의 ECAP 공정은 500℃에서 초기 어닐링 처리를 하고 200℃에서 Route C 공정을 사용하여 각각 1, 4, 8회의 가공을 실시하였다[17]. 윤활제는 MoS<sub>2</sub>를 사용하였으며, 램의 속도는 0.05mm/s로 일정하게 유지하였다. 밀도 측정을 위해 아르키메데스 방법을 사용하였고, 미세조직 관찰을 위해 SiC papers 2000으로 기계적 연마한 후 diamond paste를 이용

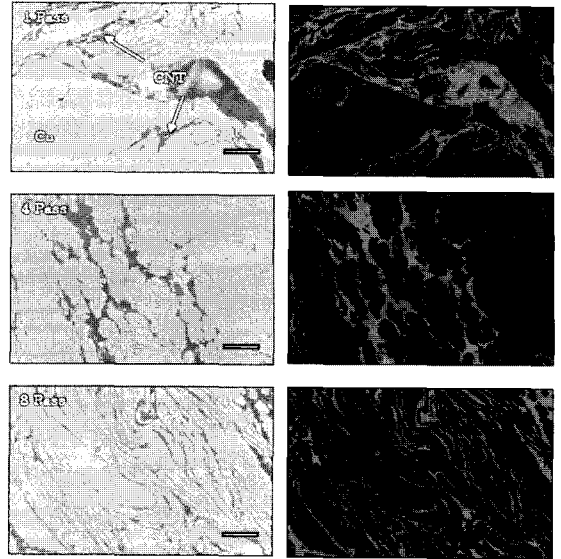


Fig. 6 Microstructure and EDX mapping image of CNT/Cu nanocomposite processed by ECAP (scale is 10 $\mu$ m)

하여 미세 연마를 실시하였으며, 초음파 세척으로 이물질을 제거하였다. CNT와 Cu 기지간의 상태를 정밀하게 관찰하기 위해 JSM-5401(JEOL Ltd.)과 XL30SFEG(Philips)한 주사전자현미경 관찰을 하였으며, HM-122를 이용하여 시편의 경도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

ECAP 공정을 통해 얻은 CNT/Cu 나노복합재료 시편의 밀도를 아르키메데스 비중법을 사용하여 측정하였을 때, 1회 공정에서는 약 85% 정도의 상대밀도를 얻을 수 있었으며, 8회 공정 이후에는 95% 이상의 상대밀도를 나타냄으로써 분말고형화가 연간 ECAP 공정에서 효과적으로 이루어지고 있음을 알 수 있다. CNT/Cu 혼합분말의 ECAP 공정 이후 내부 미세조직은 Fig. 6에 보는 바와 같이 Cu 기지 내의 CNT 입자들이 ECAP 공정의 전단 방향으로 길게 배열되어지는 현상을 관찰할 수 있는데, 1회 공정에서는 크게 나타나지 않았던 현상들이 4회와 8회에 걸쳐서 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, ECAP 공정이 CNT의 균일한 배열에 효과적임을 알 수 있다. 또한 ECAP 공정 횟수가 증가할수록 CNT의 뭉쳐진

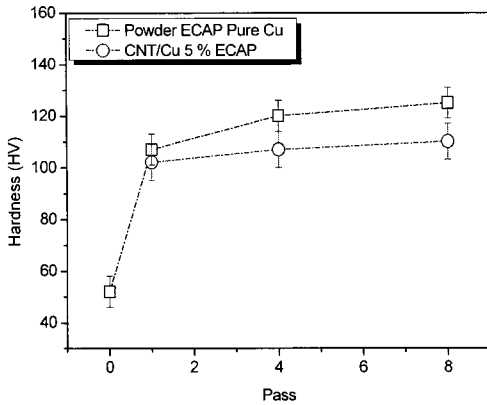
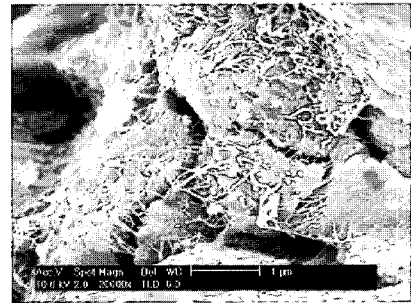


Fig. 7 Micro-Vickers hardness of CNT/Cu composite by ECAP pass

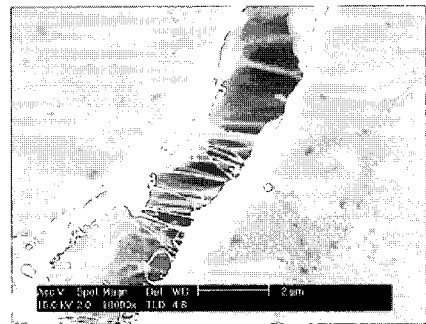
부분들이 점차 줄어들고 Cu 기지 내부에 고르게 분포되는 것을 관찰할 수 있었다. 이로부터, ECAP 공정에서의 전단변형이 불밀링 및 초음파 공정으로도 분리시킬 수 없었던 CNT 덩어리들을 분리시키는 데 매우 유효함을 알 수 있다.

Fig. 7은 ECAP 가공 횟수에 따른 CNT/Cu 복합재의 경도값을 측정한 결과이다. ECAP 공정 횟수에 따라 복합재의 경도값이 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 경도값은 4회 정도의 ECAP 공정 후 거의 포화상태에 도달하고 있다. 이러한, ECAP 가공 횟수에 따라 경도가 증가하는 현상은 분말 뿐만 아니라 일반 고체 금속재료의 ECAP 공정에서 일반적으로 나타나는 결과로서, 분말 ECAP 공정을 시행할 경우 밀도가 높아지고 소성변형으로 인하여 Cu 기지의 결정립도가 미세해짐으로써 나타난 현상으로 잘 알려져 있다. 특이한 점은, 순 Cu 분말만을 사용하여 ECAP 공정을 진행하였을 때의 시편에서보다 5vol% CNT가 첨가된 Cu 시편을 ECAP 공정을 통해 고형화를 이루었을 경우의 경도값이 더 낮게 나타난 것이다. 이렇게 금속과 CNT의 복합재료에서 기계적 성질이 낮은 결과는, 주로 CNT와 기지 금속 사이 습윤(wetting)이 좋지 않아 계면강도가 낮기 때문으로 생각된다.

Dujardin[21] 등의 연구 결과에 따르면 Ni의 경우, CNT에서 습윤이 일어나는 표면에너지는 약 100~200mN/m이라 발표하였는데, 물의 경우 약 72 mN/m이고, Al의 경우는 표면에너지가 약 840mN/m이고, 본 연구에서 사용된 Cu의 경우는 Al보다 약 1.5배가량 높은 표면에너지를 가지고 있기 때문에[22], CNT 내부에 별도의 화학적 혹은 기능



(a)



(b)

Fig. 8 SEM image of interface crack between CNT and Cu (a) Route C 1 pass and (b) Route C 8 passes

기 처리를 하지 않는다면, 습윤이 매우 어렵다. 즉, CNT에 별도의 처리를 하지 않은 상태의 분말 고형화 공정으로는 CNT와 Cu의 습윤 상태가 좋지 않을 것을 예상되며, 결국 CNT 5vol%의 혼합은 순 Cu 기지보다 경도값이 오히려 떨어지는 현상이 나타나는 것으로 생각된다. 그러나 본 연구에서 사용한 분말 고형화 공정인 ECAP는 CNT/Cu의 분말 혼합과 배열, 그리고 분말 결합에는 매우 효과적인 공정임을 확인할 수 있었다.

CNT와 Cu의 계면 상태를 알아보기 위해 ECAP 공정 1회와 8회 가공된 시편을 압입(indenting) 시험하여 그 파면을 관찰하였다. 압입 시험 시 ECAP 전단 방향으로 파괴가 일어났으며, Fig. 8(a)의 1회 공정에서는 CNT와 Cu의 결합이 온전히 이루어지지 않은 것처럼 보이며, Fig. 8(b)의 8회 가공된 CNT/Cu의 시편에서는 Cu 기지 사이에 CNT가 Bridge 형태를 하고 있는 것을 FE-SEM을 통해 확인할 수 있었다. 이는 ECAP 공정을 통해 분말 고형화가 매우 효과적으로 이루어지며, pinning 기구

를 통하여 CNT가 기지금속의 강화에 기여할 가능성을 보여준다. CNT 표면에 화학적 기능을 부여하여 습윤성을 높이고, 분자 단위의 분산이 이루어진다면[23], 복합재료로서 구조용 재료 분야에 매우 큰 응용과 파급 효과를 가질 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 CNT/Cu 기지 복합재료를 통해 고강도 재료를 연구하고자 하였다. 이를 위해 분말고형화 공정으로 ECAP 공정을 사용하였으며, 이를 통해 진밀도에 가까운 재료를 얻을 수 있었다. ECAP 공정을 통해 CNT가 Cu 기지 내에서 공정 횟수가 증가할수록 Cu 기지 내에 Bridge 현상과 Pining 현상이 일어나는 것을 통해 기계적 성질의 향상 가능성을 나타내고 있다. 정도의 경우 CNT/Cu의 습윤 상태가 Cu의 높은 표면 에너지로 인해 매우 좋지 않은 상태이며, 또한 특별한 처리나 기능이 없이 CNT 5vol% 혼합은 계면 분리로 인하여 정도값이 오히려 떨어지는 것으로 예상되며, CNT 표면에 화학적 기능을 부여하여 습윤성을 높이고, 분자 단위의 분산이 이루어진다면, 복합재료로서 구조용 재료 분야에 매우 큰 응용과 파급 효과를 가질 것으로 사료된다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 ‘나노소재기술개발사업단’의 지원(과제번호: 05K1501-00511)으로 수행 되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Y. S. Kim, M. J. Verrilli, 1995, Characterization of thermomechanical fatigue failure behavior of tungsten copper matrix composite, J. Kor. Inst. Met. Mater., Vol. 33, pp. 525~530.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, 1985, Buckminsterfullerene, Nature, Vol. 318, pp. 162~163.
- [3] S. Iijima, 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, Vol. 354, pp. 56~58.
- [4] K. T. Lau, D. Hui, 2002, The revolutionary creation of new advanced materials-carbon nanotube composites, Composites B, Vol. 33, pp. 263~277.
- [5] D. Raabe, U. Hangen, 1996, Correlation of microstructure and type superconductivity of a heavily cold rolled Cu-20 mass % Nb in situ composite, Acta Mater., Vol. 44, pp. 953~961.
- [6] J. S. Song, S. I. Hong, 2001, Mechanical and electrical properties of Cu-Cr base microcomposite plates fabricated by the deformation processing, J. Kor. Inst. Met. Mater., Vol. 39, pp. 778~786.
- [7] S. Ohsaki, K. Yamazaki, K. Hono, 2003, Alloying of immiscible phase in wire-drawn Cu-Ag filamentary composites, Scripta Mater., Vol. 48, pp. 1596~1574.
- [8] V. M. Segal, K. T. Hartwig, R. E. Goforth, 1997, In situ composites processed by simple shear. Mater. Sci. Eng. A, Vol. 224, pp. 107~115.
- [9] S. R. Agnew, J. R. Weertman, 1998, The influence of texture on the elastic properties of ultrafine-grain copper, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 242, pp. 174~180.
- [10] G. Wang, S. D. Wu, L. Zuo, C. Esling, Z. G. Wang, G. Y. Li, 2003, Microstructure texture grain boundaries in recrystallization regions in pure Cu ECAE sample, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 346, pp. 83~90.
- [11] S. R. Dong, J. P. Tu, X. B. Zhang, 2001, An investigation of the sliding wear behavior of Cu-matrix composites reinforced by carbon nanotubes, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 313, pp. 83~87.
- [12] S. Arai, M. Endo, 2003 Carbon nanofiber-copper composite powder prepared by electrodeposition, Electrochem. Commun., Vol. 5, pp. 797~799.
- [13] D. Y. Ying, D. L. Zhang, 2000, Processing of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 286, pp. 152~156.
- [14] S. S. Wang, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung, C. M. Lieber, 1998, Covalently functionalized nanotubes as nanometer-sized probes in chemistry and biology, Nature, Vol. 394, pp. 52~55.
- [15] G. D. Zhan, J. C. Kuntz, A. K. Mukherjee, P. Zhu, K. Koumoto, 2006, Thermoelectric properties of carbon nanotube/ceramic nanocomposites, Scripta Mater., Vol. 54, pp. 77~82.
- [16] H. Zhan, C. Zheng, W. Chen, M. Wang, 2005,

- Characterization and nonlinear optical property of a multi-walled carbon nanotube/silica xerogel composite, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 411, pp. 373~377.
- [17] S. C. Yoon, S. J. Hong, M. H. Seo, Y. G. Jeong, H. S. Kim, 2004, Consolidation of rapidly solidified Al-20 wt% Si alloy powders using equal channel angular pressing, *J. Kor. Powder Metall. Inst.*, Vol. 11, pp. 233~241.
- [18] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, M. M. J. Treacy, 1998, Wetting of single shell carbon nanotubes, *Adv. Mater.*, Vol. 10, pp. 1472~1475.
- [19] K. Mukhopadhyay, C. D. Dwivedi, G. N. Mathur, 2002, Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication, *Carbon*, Vol. 40, pp. 1373~1376.
- [20] T. Kuzumaki, S. Kitakata, K. Enomoto, T. Yasuhara, N. Ohtake, T. Mitsuda, 2004, Dynamic observation of the bending behavior of carbon nanotubes by nanoprobe manipulation in TEM, *Carbon*, Vol. 11, pp. 2343~2345.
- [21] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiur and K. Tanigaki, 1994, Capillarity and wetting of carbon nanotubes, *Science*, Vol. 265, pp. 1850~1850.
- [22] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons, Canada (1996) p. 544.
- [23] S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, C. B. Mo, S. H. Hong, 2005, Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process, *Scripta Mater.*, Vol. 53, pp. 793~797.