

고압비틀림 성형 공정에 의한 Al 기지 CNT 복합재료의 초미세결정 벌크화

주수현¹, 김형섭[#]

Ultrafine Grained Bulk Al Matrix Carbon Nanotube Composites Processed by High Pressure Torsion

S. H. Joo, H. S. Kim

(Received August 16, 2010 / Revised October 18, 2010 / Accepted October 25, 2010)

Abstract

Carbon nanotubes(CNTs) are expected to be ideal reinforcements of metal matrix composite materials used in aircraft and sports industries due to their high strength and low density. In this study, a high pressure torsion(HPT) process at an elevated temperature(473K) was employed to achieve both powder consolidation and grain refinement of aluminum-matrix nanocomposites reinforced by 5vol% CNTs. CNT/Al nanocomposite powders were fabricated using a novel molecular-level mixing process to enhance the interface bonding between the CNTs and metal matrix before the HPT process. The HPT processed disks were composed of mostly equilibrium grain boundaries. The CNT-reinforced ultrafine grained microstructural features resulted in high strength and good ductility.

Key Words : High Pressure Torsion, Carbon Nanotubes, Equilibrium Boundaries, Tensile Behavior

1. 서론

최근 나노미터 크기의 극미세 영역에서 재료의 새로운 물리적 현상과 향상된 특성을 나타내는 많은 연구결과가 보고됨에 따라, 나노 과학/기술이 새로운 영역으로 많은 각광을 받고 있다. 이러한 영향은 소재분야에서도 파급되고 있으며, 나노 소재의 제조에 대한 많은 연구 성과들이 발표되고 있다[1~4]. 이에 나노 결정립 구조 재료를 얻기 위해, 분말을 이용하여 벌크 소재를 제조하는 Bottom-up 방식의 공정에 대한 관심이 높아지고 있다[5,6]. 최근 수십 년간 나노 결정립 상태의 미세조직을 유지하면서 진밀도의 벌크 재료를 얻으려는 시도가 많이 진행되어 왔으며, 고형화 공정

중에 결정화 및 결정립 성장 억제를 이루는 동시에 높은 치밀화를 얻을 수 있는 가공 공정에 대한 연구가 요구되었다. 이에 강소성(Severe Plastic Deformation: SPD) 공정을 통한 분말 고형화가, 적합한 분말성형법으로 평가되어 많은 연구가 진행되어 왔다[7,8]. 강소성 공정 중의 하나인 고압비틀림(High Pressure Torsion: HPT) 성형 공정에서는 높은 변형량과 정수압을 통해 고경각계(High Angle Grain Boundaries)를 가지는 균일한 나노결정립 구조재료를 얻을 수 있으므로, 최근 연구가 활발히 진행되고 있다.

탄소나노튜브(Carbon NanoTubes: CNTs)는 나노단위의 작은 크기, 우수한 기계적 성질 그리고 실용적인 응용 가능성 때문에, 많은 연구자들의 이목

1. 포항공과대학교 신소재공학과
교신저자: 포항공과대학교 신소재공학과,
E-mail: hskim@postech.ac.kr

을 끌고 있다[9]. CNTs의 높은 탄성계수, 인장강도 그리고 낮은 밀도등의 우수한 기계적 성질은, CNTs를 스포츠 및 항공우주재료 산업에서 복합재료 첨가제로 쓰이게 한다. 하지만, 금속재료 내에서 CNTs의 불균일한 분산과 금속재료와 CNTs 사이의 낮은 결합강도는 완성된 벌크 재료의 기계적 특성을 낮추는 요인들이다[10]. 이에 따라, 최근에 CNTs/금속 복합재료의 기계적 특성을 향상시키는 중요한 연구들이 발표되고 있으며[11,12], 강소성 공정을 이용해 금속재료 내 CNT를 잘 분산시킨 결과도 발표되었다[8,13].

고순도(99.99%) Al 분말과 CNTs를 상온에서 HPT 공정을 이용하여, 미세결정립을 이루며 진밀도를 얻은 재료가 200MPa 이상의 인장강도를 가지는 결과가 보고되었다[8]. 본 연구에서는 상온보다 높은 473K에서 HPT공정을 이용하여 CP Aluminum (Commercial Pure Aluminum)과 CNTs의 복합재료를 제조하였다. HPT 공정에 앞서 결합 강도를 향상시키기 위해 분자수준혼합법을 사용하였으며, 미세조직 관찰과 인장실험을 통해 CNTs/Al 복합재료의 기계적 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 조대한 입자크기를 가지는 CP Al 분말과 10-40nm의 튜브직경을 가지는 Multi-wall CNTs를 이용해서, 473K에서 HPT 공정을 통해 금속기지 CNT 나노복합재료를 제조하였다. 금속기지 내에서 CNTs의 불균일한 분산 그리고 금속재료와 CNTs 사이의 낮은 결합강도는, 제조된 나노복합재료의 기계적 성질을 저해시킨다. 위의 문제를 해결하기 위해, 이 연구에서는 2가지의 방법을 사용하였다. 첫 번째, 결합강도를 증가시키기 위해, Al 분말과 기계적 합금화 전에 CNT/Cu 나노복합재료를 분자수준혼합법을 통해 제조하였다[11]. 분자수준혼합법은 금속 기지와 CNTs 사이의 결합강도를 증가시키는 것으로 보고된바 있다[14]. 두 번째, CNTs의 균일한 분산을 위해, 제조된 5vol% CNT/Cu 나노복합재료 분말과 95vol% Al 분말을 planetary 볼밀링 후 HPT 공정을 실시하였다.

HPT 공정을 Fig. 1에 나타내었다. 볼밀링된 분말은 Fig. 1에 표현된 것처럼, 10mm 지름 0.25mm 깊이의 원형 구멍이 있는 하부다이에 놓여진다. 그 후, 같은 모양을 가진 상부다이에 6GPa의 압력을 가하며, 10 초간 압축 상태가 유지된다. 그

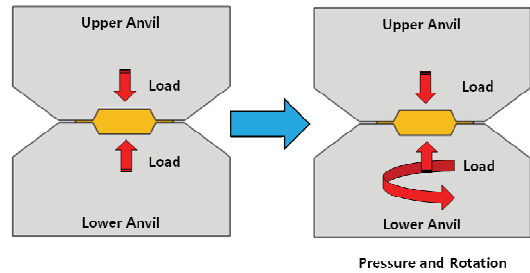


Fig. 1 Schematic illustration of HPT facility and operation with a pressure

다음, 비틀림 단계에서는 하부다이가 1rpm의 속도로 동일한 압력(6GPa)하에 10 바퀴 회전을 한다. 비교를 위해, CNT/Cu 나노복합재료 분말이 첨가되지 않은(0vol%) 샘플과 5vol% CNT/Cu 나노복합재료 분말이 첨가된 2가지 샘플을 473K에서 HPT 공정을 통해 제작하였다.

제조된 벌크 디스크 샘플의 기계적 성질을 측정하기 위해, 디스크를 연마지와 0.25 μ m 다이아몬드 분말을 이용해 표면을 연마하였다. 비커스 경도는 300g의 하중과 10 초간 유지시간으로, 디스크의 중심으로부터 가장자리까지 0.5mm 간격으로 Future-Tech FM-700 테스트기를 사용하여 측정하였다.

인장특성 평가를 위해 인장시편을 HPT 디스크의 중심부분에서 2.5mm 벗어난 지점에서 Wire cutting을 이용해 준비하였고, 이 때 시편의 측정 길이는 1.25mm 그리고 폭은 1mm 였다. 각 인장시편의 두께는 HPT 디스크의 두께와 같다. 인장실험은 상온에서 초기 변형속도 값이 $8.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 로 시작되었고, 아주 작은 인장시편(측정길이=1.25mm)의 변형량은 ARAMIS 5M을 통하여 실험이 진행되는 동안 측정되었다. ARAMIS 5M은 변형중인 시편표면의 3차원 좌표와 변형량을 디지털 이미지를 통해 측정하는 비전 변형량 측정장치이다.

미세조직의 특징은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope)를 이용하여 관찰하였다. 실험시편을 모두 초기 기계연마를 통해 HPT 디스크의 두께를 150 μ m로 가공한 후, 가공 중 변형을 최소화하기 위하여 0.25 μ m 다이아몬드 분말을 이용한 최종 연마를 통해 거울면을 만들었다. 이렇게 가공된 디스크의 중심에서 2.5mm 떨어진 부분에서 3mm 원형시편을 기계적 펀칭 방법으로 얻은 후, 전해연마를 통해 변형층을 제거해 주었다. 이 3mm 원형시편에 마지막으로 Focused Ion Beam(FIB)

기술을 이용하여 시편준비를 완료 후, NCNT (National Center for Nano Technology)에 있는 JEOL JEM-2100F 장비에서 200 KeV 로 TEM 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과

HPT 공정 중 시편이 받는 변형량은 간단하게 다음 식으로 계산된다.

$$\text{전단변형률 } \gamma = 2\pi r N / t \quad (1)$$

여기서 N 은 회전 수, t 는 디스크 시편의 높이 그리고 r 은 회전축(HPT 디스크의 중심)에서의 거리를 뜻한다. HPT 공정에서 회전 수 값이 10 인 경우, 이 식에 의해 계산된 전단변형률은 393 으로 다른 SPD 공정에서 보통 얻어지는 5~10 값에 비하면 아주 높은 값이다[15,16].

비커스 경도를 HPT 벌크 디스크의 중심에서부터 거리에 따라 Fig. 2 에 도시하였다. 0vol% 시편 (CNT/Cu 나노복합분말이 첨가되지 않은 시편)의 비커스 경도는 디스크의 중심에서 1mm 떨어진 지점까지 각각 약 70Hv 에서 85Hv 로 조금 증가하는 경향을 보였다. 이후 1mm 에서 5mm 사이에는 특별한 변화를 관찰할 수 없었다. 5vol% 시편 (5vol% CNT/Cu 나노복합분말이 첨가된)의 비커스 경도는 0vol% 시편보다 약 2 배로 측정되었으며, 역시 거리에 따라 차이가 거의 없었다. 비커스 경도가 거리에 따라 크게 변하지 않는 경향은 Harai *et al.* [17]에 의해 설명되었다. 초기 단계(적은 변형량)에서는 디스크 중심에서는 결정립 미세화가 이루어지지 않아서, 변형량이 상대적으로 큰 가장자리부분보다 낮은 경도를 가진다. 하지만, HPT 공정 10 회전을 통해 디스크 중심에서도 높은 변형량이 가해져, 미세조직이 균일한 정상상태에 도달한다. 이러한, 벌크 디스크 내부의 균일한 미세조직에 의해, 디스크 중심에서의 거리에 따라 경도 값 차이는 없게 된다.

Fig. 3 와 4 는 각각 0vol%, 5vol% HPT 디스크의 중심에서 2.5mm 떨어진 지점의 투과전자현미경 명시야상 이미지와 SAED 패턴이다. TEM 분석 결과 평균 결정립 크기는 0vol% 시편은 ~300nm, 5vol% 시편은 ~100nm 였다. 균일하게 분산된 CNT/Cu 나노복합재를 Fig. 4 에 화살표로 표시하였다. 흥미롭게도, 대부분의 CNT/Cu 나노복합재는 입계 주변

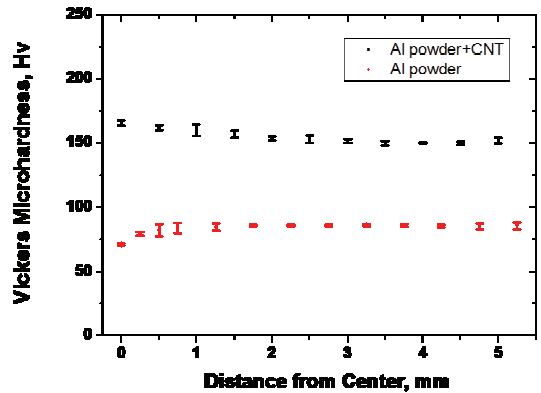


Fig. 2 Vickers microhardness results of Al powder samples with and without CNTs/Cu from the disk center to the edge with respect to the distance

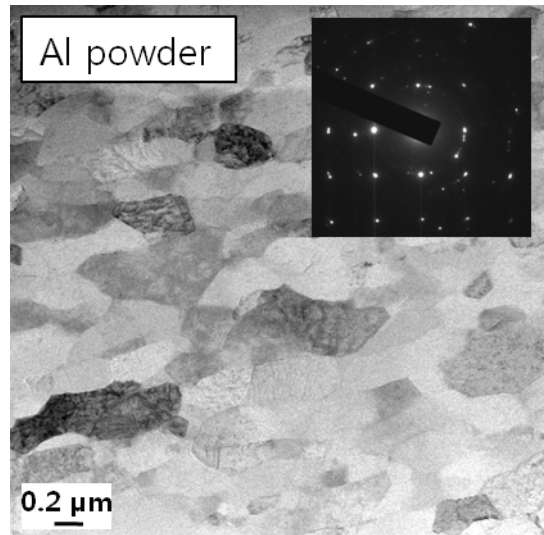


Fig. 3 Bright field image with a SAED pattern obtained from 0 vol% sample

에 위치하였고, 이는 공정 온도 473K 에서도 나노복합재가 입계의 성장을 막는 장애물로 작용함을 알 수 있다. 473K 에서 HPT 공정 후 벌크 재료의 결정립계는 평형상태(Equilibrium boundary)로 관찰됐다. SAED 패턴에서 회절무늬가 방위각 방향으로 퍼짐 현상이 나타나지 않는 것은, HPT 공정 후 벌크 재료의 결정립계는 평형상태(Equilibrium boundary)라는 것을 증명한다.

Fig. 5 는 ARAMIS 5M 으로 변형량이 측정된 응

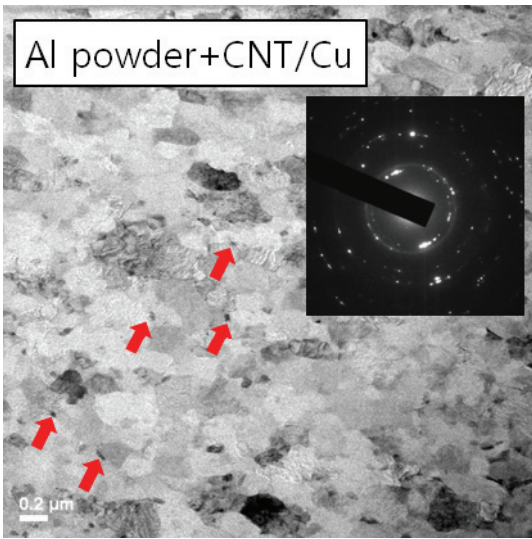


Fig. 4 Bright field image with a SAED pattern obtained from 5 vol% sample

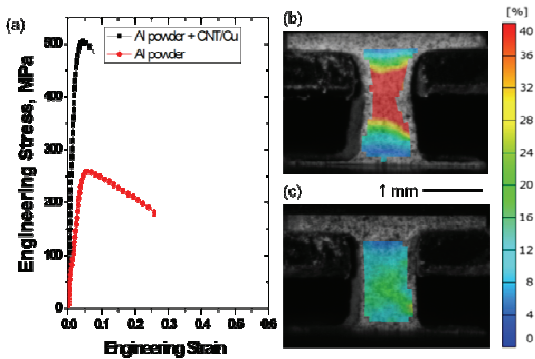


Fig. 5 Tensile test results (a) Stress-Strain curves (b) Major strain overlay of 0 vol% sample (c) Major strain overlay of 5 vol% sample

력-변형률 곡선과 파괴직전 시편의 변형률 분포 디지털 이미지이다. 0vol% 샘플의 인장시편은 최대응력 255MPa 과 파괴연성이 20%로 측정 되었으며, ARAMIS 장비를 이용한 디지털 이미지 분석 결과 인장시편 중심에서 네킹현상이 관찰되었다. 5vol% 샘플의 경우 두배에 가까운 인장강도값을 보임과 동시에 9%의 파괴연성을 가지는 것으로 나타났다. 여기서, CNT/Cu 나노복합체는 입계의 성장을 방해하는 것뿐만 아니라, 소성변형 중에 전위의 이동을 방해하는 방해물로 작용하여 강도를 증가시키는 것으로 예측 된다.

4. 고찰

본 연구에서 조대한 순수한 Al 분말(0vol%)과 5 vol% CNT/Cu 나노복합체 분말을 이용한 473 K에서 HPT 공정으로, 초미세결정 벌크 디스크를 제조하였다. HPT 디스크의 중심에서부터 거리에 따라 측정된 비커스 경도값을 분석하여, HPT 10 회전 공정 후 HPT 디스크가 미세조직이 균일한 정상상태가 됨을 확인하였다. 조대한 Al 분말을 이용해 Bottom-up 방식으로 벌크재료를 제조하여 300nm의 초미세 결정립을 얻을 수 있었으며, 이 결과는 다른 SPD 공정에서 얻은 결정립 크기 결과보다 더 미세하였다: 473K 온도에서 12회 ECAE 공정 후 0.9μm[18], 상온에서 8 회 ECAE 공정 후 473K에서 1시간 동안 열처리로 얻어진 0.47μm[19]. 위에 언급된 Al 샘플의 경우 초기 SPD 공정에서 분말이 아닌 벌크 시편을 이용해 얻은 결과이다. 이번 실험에 나타난 고온 (473K)에서 분말을 이용해 Bottom-up 방식으로 제조된 벌크재료가 더 작은 결정립을 가지는 경향은, 상온에서 Al 분말과 벌크를 이용한 공정 후 미세조직 비교에서 나타난 경향과 같다. 상온에서 분말을 이용한 공정의 가장 큰 차이점은 Al 분말의 표면에 존재하는 알루미나 층이 공정 중에 분쇄되어 입자 형태로 존재하게 되어, 이 입자들이 전위의 이동에 영향을 주어 더욱 결정립 미세화를 이루는 동시에 결정립 성장을 억제한다고 설명되었다[8]. 따라서 고온 (473K)에서도 알루미나 입자들이 결정립 미세화에 영향을 주었음을 알 수 있다.

CP Al가 강소성 가공 이 후 어닐링 시, 548K와 573K 온도 사이에서 비정상 입자성장(Abnormal grain growth)이 일어난다고 보고되어 있다[19]. 보고된 결과는 초기 벌크재료를 이용한 강소성 공정 이후에 실험 결과이다. 따라서, 이번 연구에서 처럼 분말을 이용한 경우는 표면의 알루미나 산화층때문에 비정상 성장이 일어나기 더 힘들 것으로 판단되며, TEM 미세조직 관찰을 통해서도 HPT 공정에서 473K 온도는 순수한 Al(CP, commercially pure)의 비정상 입자성장이 일어나지 않음을 확인 하였다. 미세조직학적으로 결정립을 자세히 분석해 보면, TEM 측정결과 결정립계는 평형(Equilibrium) 상태 임을 알 수 있었다. 상온에서, 높은 변형률을 주는 SPD 공정은 결정립에 내부 응력(Internal stress)이 크게 존재하는 비평형(Non-equilibrium)상태가 관찰되며, 시편의 온도를 높여 어닐링 후 평

형(Equilibrium)상태의 고경각경계로 변하게 된다 [20]. 이러한 어닐링 공정 이후에 보이는 결정립의 미세조직 상태와 같은, 평형상태 결정립계가 473 K 온도의 HPT 공정 이후 관찰이 되었다. 이러한 결과는 TEM 측정에서 얻은 회절무늬가 방위각 방향으로 퍼짐현상이 일어나지 않은 SAED 패턴을 통해 설명될 수 있다. 결정립 방위차는 SPD 공정 이후 재료의 연성을 결정하는 중요한 요인이며, 결정립 방위차가 커질수록 연성은 좋아진다. 따라서 고온에서 Al 분말 HPT 공정을 통해 얻은 초미세결정 벌크 디스크시편이 좋은 연성과 강도를 가지는 것은, HPT 공정을 통해 고경각계를 가지는 미세한 결정립을 얻었기 때문이라는 미세조직적 결론으로 내릴 수 있다.

TEM 분석 결과 5vol% 샘플의 경우 CNT/Cu 나노복합재료가 결정립 성장 억제와 HPT 공정 중 전위의 pinning 효과에 의해 더 작은 100 nm의 결정립을 얻었다. 또한, 이 나노복합재료는 i) 분자 수준혼합, ii) Al 분말과의 planetary 볼밀링, iii) HPT 공정을 통해 Al 기지에 균일하게 분산되었다. 균일하게 분산된 CNTs에 의한 또 하나의 우수한 기계적 성질효과는 탄성계수의 증가이다. CNTs가 첨가된 경우 인장실험에서 CNTs가 첨가되지 않은 시편보다 더 높은 탄성계수를 보이므로, CNTs가 결정립 성장을 억제하는 효과뿐만 아니라 탄성계수에도 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

고압비틀림 공정을 통해 Al 분말과 CNTs의 고형화와 결정립 미세화를 얻기 위한 고온에서(473 K) HPT 공정을 통해 우리는 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

(1) 알루미늄 분말의 고형화와 CNTs의 분산이 473K에서의 HPT 공정을 통해 성공적으로 이루어졌다.

(2) 10회전 후, HPT 디스크는 미세조직이 균일한 정상상태에 도달 하였으며, 결정립 크기는 각각 300nm(0vol%), 100nm(5vol%)로 미세화되었다. 이 결과는, 알루미늄 분말 표면 알루미늄나 층이 HPT 공정 중 분쇄되어 생긴 입자들과 CNT/Cu 나노복합재료가 전위의 이동을 방해하기 때문에, Bottom-up 방식이 아닌 초기에 벌크를 이용한 이 전의 연구결과에서 얻어진 결정립 크기보다 작았다.

(3) 이렇게 미세화된 결정립들은 대부분 고경각

계의 평형(Equilibrium) 결정립계를 가졌으며, 이것은 상온 공정 이후 관찰되는 비평형(Non-equilibrium) 결정립계와 차이가 있다. 이러한 초미세 평형상태의 결정립의 미세조직적 특성에 의해, HPT 디스크는 우수한 연성과 높은 강도의 인장 특성이 관찰되었다.

(4) 잘 분산된 CNT/Cu 나노복합재료는 인장 실험결과에서, 0vol% 시편에 비해 탄성계수가 높게 측정되었다.

참 고 문 헌

- [1] H. S. Kim, Y. Estrin, 2001, Ductility of ultrafine grained copper, Appl. Phys. Lett., Vol. 79, pp. 4115~4117.
- [2] R. Z. Valiev, I. V. Alexandrov, 2002, Development of severe plastic deformation techniques for the fabrication of bulk nanostructured materials, Ann. Chim. Sci. Mat., Vol. 27, pp. 3~14.
- [3] H. Gleiter, 1995, Nanostructured materials: state of the art and perspectives, Nanostruct. Mater., Vol. 6, pp. 3~14.
- [4] R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov, 2000, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, Prog. Mater. Sci., Vol. 45, pp. 103~189.
- [5] H. S. Kim, D. N. Lee, 2004, Prediction of the forming limit of porous metals using the finite element method, Mater. Trans., Vol. 45, pp. 1829~1832.
- [6] J. Robertson, J. T. Im, I. Karaman, K. T. Hartwig, I. E. Anderson, 2003, Consolidation of amorphous copper based powder by equal channel angular extrusion, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 317, pp. 144~151.
- [7] S. C. Yoon, H. S. Kim, 2006, Equal channel angular pressing of metallic powders for nanostructured materials, Mater. Sci. Forum., Vol. 504, pp. 221~226.
- [8] T. Tokunaga, K. Kaneko, Z. Horita, 2008, Production of aluminum-matrix carbon nanotube composite using high pressure torsion, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 490, pp. 300~304.
- [9] V. N. Popov, 2004, Carbon nanotubes: Properties and application, Mater. Sci. Eng. R, Vol. 43, pp.

- 61~102.
- [10] T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose, K. Ito, 1998, Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite, *J. Mater. Res.*, Vol. 13, pp. 2445~2449.
- [11] S. I. Cha, S. N. Arshad, C. B. Mo, S. H. Hong, 2005, Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing, *Adv. Mat.*, Vol. 17, pp. 1377~1381.
- [12] Y. J. Jeong, S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, C. B. Mo, S. H. Hong, 2007, Synergistic strengthening effect of ultrafine-grained metals reinforced with carbon nanotubes, *Small*, Vol. 3, pp. 840~844.
- [13] P. Quang, Y. G. Jeong, S. C. Yoon, S. H. Hong, H. S. Kim, 2007, Consolidation of 1 vol.% carbon nanotube reinforced metal matrix nanocomposites via equal channel angular pressing, *J. Mater. Proc. Tech.*, Vol. 187, pp. 318~320.
- [14] K. T. Kim, S. I. Cha, T. Gemming, J. Eckert, S. H. Hong, 2008, The role of interfacial oxygen atoms in the enhanced mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced metal matrix nanocomposites, *Vol. 4*, pp. 1936~1940.
- [15] H. S. Kim, 2001, Finite element analysis of equal channel angular pressing using a round corner die, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 315, pp. 122~128.
- [16] B. S. Moon, H. S. Kim, S. I. Hong, 2002, Plastic flow and deformation homogeneity of 6061 Al during equal channel angular pressing, *Scripta Mater.*, Vol. 46, pp. 131~136.
- [17] Y. Harai, Y. Ito, Z. Horita, 2008, High-pressure torsion using ring specimens, *Scripta Mater.*, Vol. 58, pp. 469~472.
- [18] Y. Y. Wang, P. L. Sun, P. W. Kao, C. P. Chang, 2004, Effect of deformation temperature on the microstructure developed in commercial purity aluminum processed by equal channel angular extrusion, *Scripta Mater.*, Vol. 50, pp. 613~617.
- [19] C. Y. Yu, P. L. Sun, P. W. Kao, C. P. Chang, 2004, Evolution of microstructure during annealing of a severely deformed aluminum, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 366, pp. 310~317.
- [20] R. Z. Valiev, N. A. Krasilnikov, N. K. Tsenev, 1991, Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 137, pp. 35~40.