

## 열전달 촉진을 위한 탄소나노튜브(CNT)/금속 복합체 소결 코팅에 관한 연구

정희여\* · 김민수\*\* · 박찬우\*\*\*†

### A Study on the Sintering of the Carbon Nanotube/Metal Composites for the Heat Transfer Enhancement

XiRu Zheng\*, Min Soo Kim\*\*, Chan Woo Park\*\*\*†

**ABSTRACT:** The coating of metal surface with carbon nanotubes (CNTs) has been studied for the heat transfer enhancement of the boiling and condensation of refrigerant. The MWCNT/copper composite powder was made by the attrition ball milling, which has been coated on the copper wafer by electrostatic powder coating and sintered with electric furnace. In this paper, experiments were performed to assess the characterization and comparison of CNT before and after sintering and the morphology changes of the CNT/Cu-coated surface. The samples were examined by the scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDAX) and raman spectroscopy. To verify the heat transfer enhancement, boiling heat transfer tests were performed.

**초 록:** 냉매의 비등이나 응축같은 열전달 향상을 위하여 금속 표면위에 탄소나노튜브(CNT)를 코팅하는 것을 연구하였다. 다중벽 탄소나노튜브/구리 복합소재는 어트리션 볼밀에 의해서 제작되었으며, 정전 도장 장치로 복합 분말을 구리 기판위에 코팅한 후 전기로에서 소결하였다. 본 논문에서는 CNT/Cu 코팅 표면의 분석 및 소결전후의 탄소나노튜브의 변화를 파악하기 위하여 샘플들을 주사전자현미경, EDAX, 라만분광법에 의해 분석하였다. 아울러 열전달 촉진은 비등열전달로 확인하였다.

**Key Words:** 열전달(heat transfer), 소결(sintering), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 구리(copper), 복합재료(composite)

## 1. 서 론

지구환경 온난화 문제의 중요한 해결 방안중 하나는 에너지 절약기기를 개발하는 것이다. 특히 냉동/공조기의 에너지 효율을 향상시키는 것은 매우 중요한데 냉동기에 에너지 효율의 증대시키기 위해서 무엇보다도 증발기와 응축기에서 냉매의 비등 및 응축 열전달을 촉진이 필요하다.

탄소나노튜브는 탁월한 물성이 있기 때문에 각 영역에

서 주목받고 있다. 전기 전도도가 구리와 비슷하고, 열전도율은 자연계에서 가장 뛰어난 다이아몬드와 같으며, 강도는 철강보다 100배나 뛰어나다[1-4]. Kim *et al.*는 실온에서 MWCNT(Multiwalled carbon nanotube)가 3,000 W/mK 이상의 열전도도 가지고 있는 것을 제시하였다[5]. 국내외 연구자들에 의하여 탄소나노튜브의 전기적 특성과 기계적 특성에 대해 많은 연구가 수행되고 있으며 상당한 성과를 얻고 있다. 일부연구자들은 탄소나노튜브를 이용해서 냉매의

Received 17 September 2013, received in revised form 17 December 2013, accepted 26 December 2013

\*전북대학교 기계설계공학부 대학원

\*\*전북대학교 기계설계공학부

\*\*\*†전북대학교 기계설계공학부, Corresponding author (E-mail: cw-park@jbnu.ac.kr)

비등 및 응축 열전달 촉진시킨 사례를 발표하였다. Ujereh *et al.*는 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 방법을 이용해서 실리콘 위에 CNT코팅하여 FC-72 냉매의 풀 비등 CHF(Critical Heat Flux)의 촉진 영향을 살펴보고 있다. 이들은 CNT가 표면 면적 증가하기 때문에 코팅된 실리콘과 구리표면의 CHF를 크게 향상시킨다는 것을 증명하였다[6]. Khanikar *et al.*는 MPCVD(Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition) 방법으로 CNT가 코팅된 구리 시편에서 CNT가 증류수의 흐름 비등을 촉진시킨다는 연구를 하였다[7]. 그러나 CVD방법으로 합성 시 불순물을 함유하고 있어, CNT의 물성 향상을 방해하고, CVD 코팅 공정이 복잡하여 공업적으로 넓은 범위에서 응용되기 어려운 편이다. 또한 탄소나노튜브는 각각의 튜브 사이에 반데르발스 힘을 작용해서 서로 뭉칠 때 CNT의 탁월한 고유 특성이 크게 감소한다[8]. 따라서 탄소나노튜브를 열적 분야에 적용하는 데에도 많은 어려움이 따르고 있다.

본 연구에서는 금속 표면에서 비등 열전달을 촉진을 위하여 CNT를 기존방식과 다른 방법으로 금속 표면위에 코팅하고자 한다. 이를 위하여 attrition ball mill을 이용해서 제작된 CNT/구리입자복합분말을 구리 시편 위에 고루 분산시킨 후 입자들을 소결 코팅하였다. CNT/금속 복합재료의 소결 코팅 과정을 통해서 구리 시편 위에 비등 열전달에 유리한 마이크로 나노 미세구조를 제조하였다. 아울러 복합재료의 CNT의 성분비율 및 Cu 코팅층 첨가, 소결 온도 등의 변수에 따른 구리시편 표면의 마이크로 나노 미세구조의 변화를 연구하였다. 아울러 이를 비등 열전달 실험을 하여 열전달 촉진 영향을 파악하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 코팅 제조 공정

Fig. 1은 본 실험의 공정을 도식적으로 보여준다. 첫 번째 공정은 CNT/metal 복합 소재 제작공정으로 MWCNT와 구리 분말을 5 mm 지르코니아 볼과 혼합하여 Attrition Ball Milling에서 약 2시간 동안에 MWCNT/copper 복합 powder 제조하였다.

두 번째 공정은 소결 전 구리 시편위에 복합 소재를 분산 고정시키는 공정으로 두 가지 종류로 나누어진다. 한 가지는 2.0 wt% 농도의 PVA 용액을 Spray 방식으로 구리 시편위에 코팅한 후 분체 정전 도장기를 이용하여 CNT/Cu 복합 Powder를 코팅하여 하는 방법이다. 이를 단층 코팅(One layer coating)이라 지칭한다. 다른 한 가지는 2.0 wt% 농도의 PVA 용액을 Spray 방식으로 구리 시편위에 코팅한 후 먼저 분체 정전 도장 장치를 이용하여 순수한 Cu Powder를 코팅하고 Copper 코팅층 위에 CNT/Cu 복합 Powder를 코팅하여 하는 방법이다. 이를 이중 코팅(Two layer coating)이라 지칭한다.

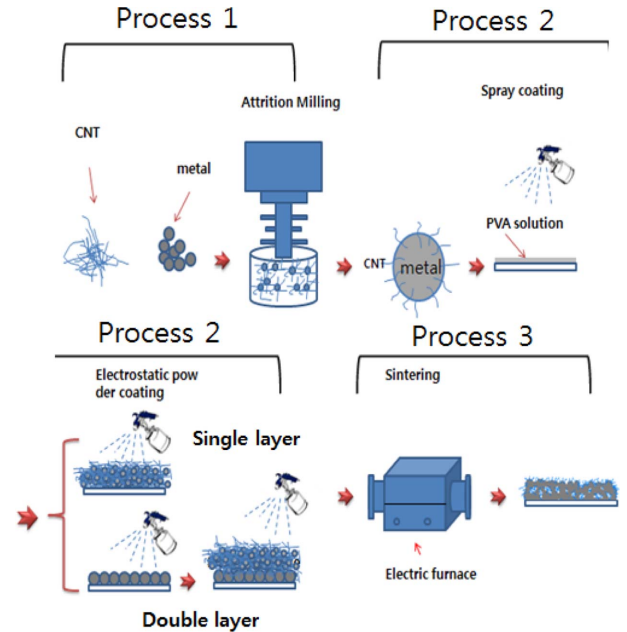


Fig. 1. Schematic of the process of experiments

세 번째 공정은 소결 공정으로 코팅된 시편을 공기분위기에서 20°C/min의 속도로 가열하여 350°C에서 10분 정도 유지하여 바인더(PVA)를 산화 시키고 그 이후에 포밍가스(수소 10%, 질소 90%) 조건 하에서 각 750°C(혹은 800°C)에서 1시간 동안 환원 소결하여 최종 시편 완성하였다.

### 2.2 비등 열전달 실험

Fig. 2는 풀 비등 열전달 실험 장치의 개략도를 나타낸다. 작동 유체는 R134a를 했다. 실험은 압력이 2.5 kg/cm<sup>2</sup>그리고 포화 냉매 온도인 4.8°C에 수행하였다. 용기 내의 냉매 온도를 유지하기 위해서 내부 응축기와 용기하단에 카트리지 히터를 설치했다. 그리고 용기 내의 온도를 정확하게 측정하기 위해서 4wire RTD를 3개 설치했다. 외부로의 열 손실을 방지하기 위해서 용기외부를 단열재를 붙여 단열을 하였다. 열전달 시험부는 구리 block(10 mm×10 mm×3 mm)과 열을 공급하는 히터로 구성되어 있다. 온도를 측정하기 위해서 구리 block옆에 2개 열전대를 삽입하였다. 직류 전원 공급기를 사용하여 열전달 시험부 내에 삽입된 히터에 전원을 공급하여 히터 열유속을 조절하였다. 그리고 실험 데이터는 프로그램(Agilent VEE)을 이용하여 측정하였다.

### 2.3 열전달계수 측정

열량과 열전달계수는 다음 식에 의해 계산된다.

$$\dot{Q} = VI \quad (1)$$

$$h = \frac{\dot{Q}/A}{T_{wall} - T_{sat}} \quad (2)$$

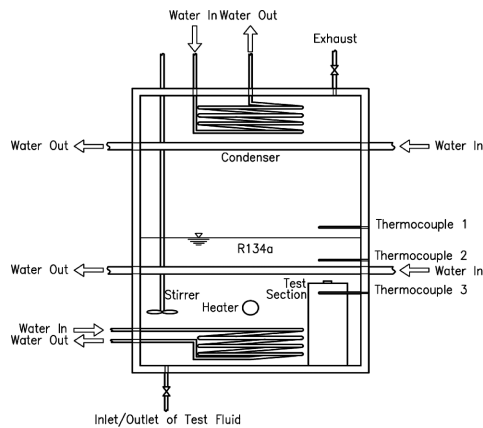
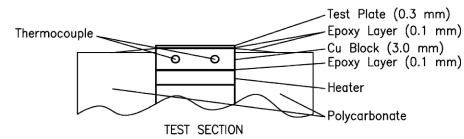


Fig. 2. Boiling heat transfer test set-up



여기서,  $\dot{Q}$ 는 열량(W),  $V$ 는 전압,  $I$ 는 전류,  $A$ 는 열전달 표면 면적,  $h$ 는 비등열전달 계수이다. 작동 유체 온도  $T_{sat}$ 은 포화온도이다. 열전달 표면온도  $T_{wall}$ 는 구리블럭 중심에 있는 열전대의 온도를 이용하여 표면온도를 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

CNT/metal 복합 소재 분말은 직경을 5~20 nm, 길이 ~10  $\mu\text{m}$ 의 MWCNT(Carbon nano-material technology Co., LTD)와 Copper(Duksan Pure Chemicals Co., LTD)을 Attrition Milling에 투입한 후 2시간의 밀링 시간을 적용하여 탄소 나노튜브/copper 복합 powder를 제조하였다. Fig. 3은 복합소재를 제조할 때 사용하는 구리 분말과 MWCNT의 SEM 사진이다. 구리 분말은 평균적으로 30  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기를 이루고 있으며, MWCNT들은 서로 얽혀 있는 것을 볼 수 있다. 산화방지를 위하여 Milling시 분위기 가스로 밀링 Jar 내에 알곤 가스를 주입하였다.

Fig. 4는 Attrition Ball Milling으로 제조된 MWCNT 5, 10, 20, 30 volume % 함유한 탄소나노튜브/Cu 복합 Powder의 SEM 사진이다. 그림(a)~(d)에서 보듯이 CNT들이 짧아지고 서로 뭉치지 않아 구리입자에 균일하게 관입된 것을 알 수 있다. 아울러 CNT 비율이 증가 할수록 CNT가 많이 관찰되어지는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 단층 코팅방식으로 제작된 것으로 구리 시편위에 CNT/Cu 복합 Powder만 분산시킨 후 850°C에서 소결한 시편의 표면 SEM 사진이다. CNT 입자들이 구리입자에 관입하는 동시에 표면에도 분산되어지게 되며 CNT 입자들이 Cu-Cu 입자간의 계면에 위치하여 직접적인 접촉을 방해하게 되어 결과적으로 소결을 저하시키는 것을 판단되었다. 그림 (a)에서 보듯이 CNT 5 vol% 시편만 성공적으로 소결이 가능하였고, 그림 (b)~(d) 그 이상에서는 Cu와 CNT 계면에서 입자간 확산이 이루어지지 않는 것으로 파악되었다. CNT의 부피 비율이 증가될수록 소결한 후 밀도와 소결 치밀화 정도를 감소시키는 것

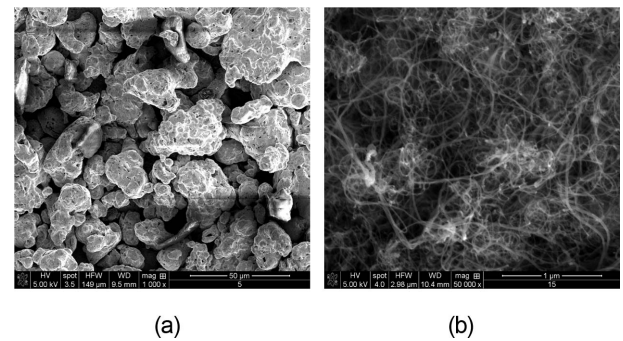


Fig. 3. SEM image of as-received (a) Cu Powder (b) MWCNT Powder

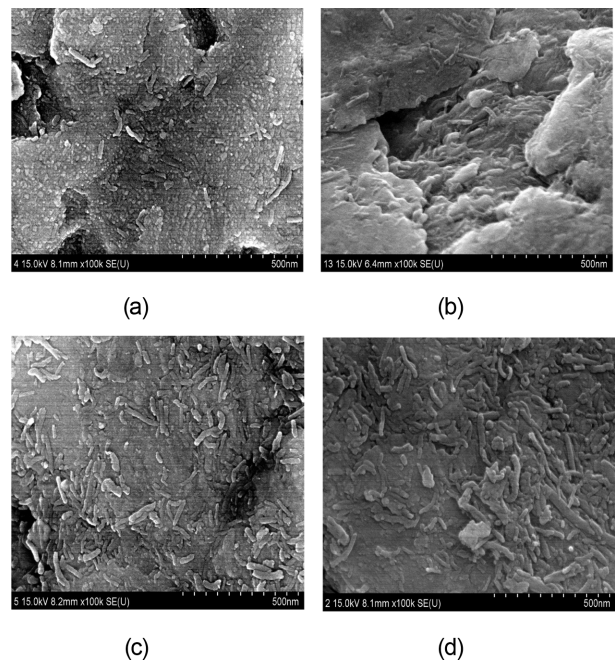
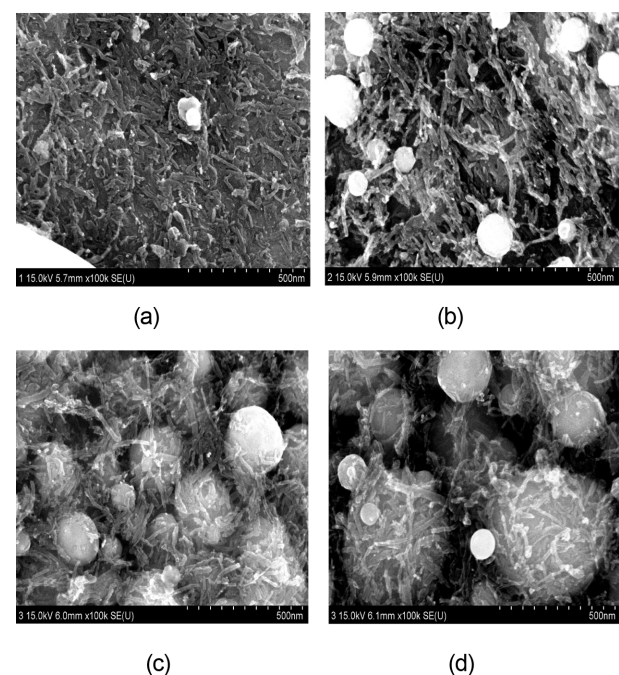


Fig. 4. SEM image of the CNT/copper composite powder (a) CNT 5 vol%, (b) CNT 10 vol%, (c) CNT 20 vol%, (d) CNT 30 vol%

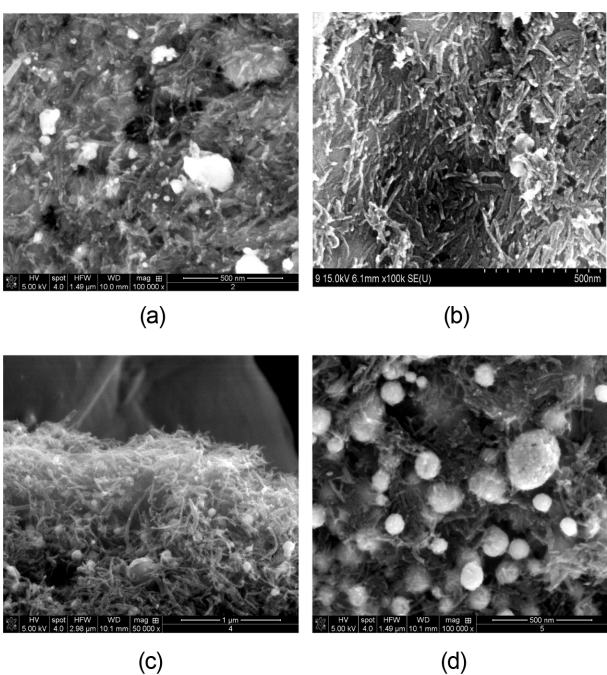




**Fig. 5.** SEM image of the single layer coating for the multiwalled carbon nanotube/copper composite powder (Sintering temperature: 850°C) (a) CNT 5 vol%, (b) CNT 10 vol%, (c) CNT 20 vol%, (d) CNT 30 vol%

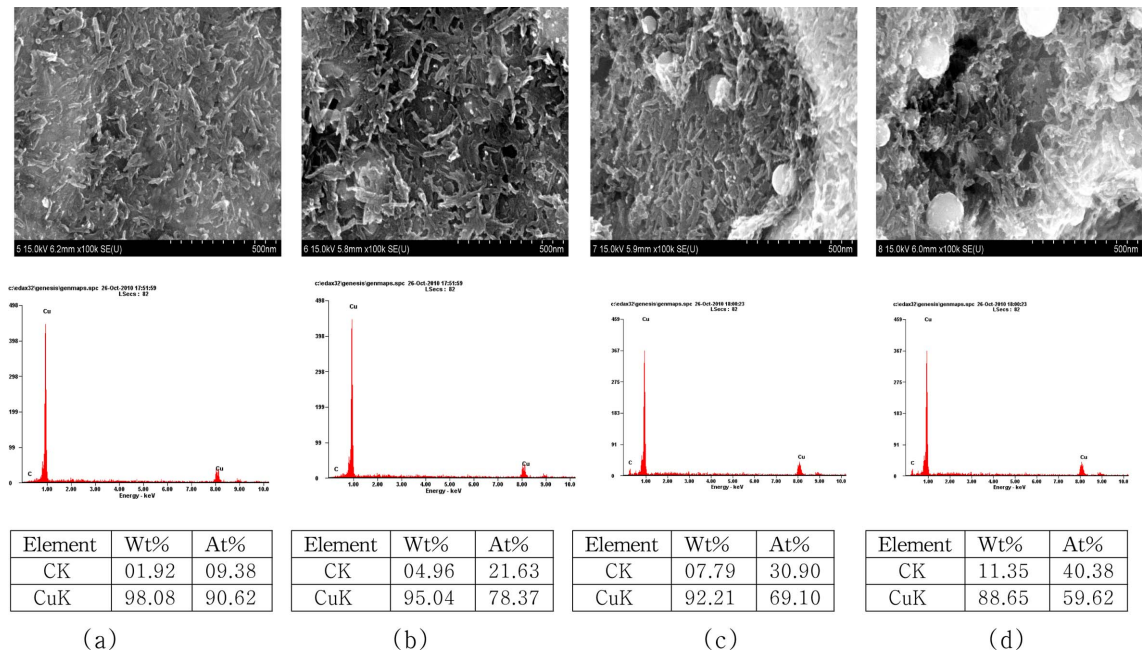
으로 판단할 수 있다. 이에 따라 이러한 방식의 코팅으로는 CNT 비율이 감소하여 열전달 촉진이 다소 어려울 것이라고 판단된다.

Fig. 6은 이중 코팅 방식으로 제작된 것으로 구리 시편의



**Fig. 6.** SEM image of a layer of the multiwalled carbon nanotube/copper composite powder on the coat of copper powder(Sintering temperature: 800°C) (a) CNT 5 vol%, (b) CNT 10 vol%, (c) CNT 20 vol%, (d) CNT 30 vol%

Copper 코팅층위에 탄소나노튜브/Cu Powder를 800°C 정도에서 소결 코팅된 것으로 그림 (a)~(c)에서 보듯이 소량 구리 입자들이 소결체와 분리되지만 전체적으로 Cu-Cu 분말 간 결합이 잘 이루어진 것을 알 수 있다. 이에 따라 구리 시



**Fig. 7.** SEM image and EDAX of a layer of the multiwalled carbon nanotube/copper composite powder on the coat of copper powder(Sintering temperature: 850°C) (a) CNT 5 vol%, (b) CNT 10 vol%, (c) CNT 20 vol%, (d) CNT 30 vol%

편과 CNT/Cu 복합 Powder 층 사이에 구리 분말층을 첨가함에 따라 복합분말과 구리판 사이의 접착력 증가하여 소결성이 촉진된 것으로 판단된다.

Fig. 7은 Fig. 6과 동일한 방식으로 제작된 것으로 구리 시편의 Copper 코팅층위에 CNT/Cu Powder를 850°C 정도에서 소결 코팅된 표면의 SEM 사진과 EDAX 분석 결과이다. 일반적으로 계면에서의 원자의 확산은 분말간의 상호 고용 한도 내에서 소결온도에 따라 증가하며 고용도가 크고 소결 온도가 높을수록 촉진된다. Fig. 6의 800°C에서 소결한 조직을 비교하여 유사한 경향을 나타내지만 특히 그림 (a)~(c)의 850°C 소결의 경우가 소결 조직의 치밀화 정도가 더 크게 나타났다. 또한 Fig. 7의 850°C에서 구리 시편위에 CNT/Copper Powder만 소결 코팅된 표면조직을 비교하면 CNT 비율이 20 vol% 될 때까지는 Cu-Cu 분말 간 큰 계면이 거의 보이지 않고 있다. 이에 따라 CNT/Cu 복합 powder와 순수한 Cu 입자간 소결이 잘 진행된 사실을 알 수 있다. EDAX 분석 결과 (a)~(d)로 볼 때 CNT가 증가해도 CNT/Cu 분말 제조, 바인더(PVA) 산화와 소결 과정 중 CNT가 산화되거나 파손이 크게 일어나지 않아 CNT의 양이 줄지 않은 것으로 판단된다. 열전달 측면에서는 CNT 비율이 증가해야 열전달 촉진에 유리 하므로 상기 최종 방안 및 조건이 적절하다고 판단된다.

Fig. 8은 소결하기 전후에 코팅층의 Raman 성분분석 결

과와 Raman 그래프 통해서 CNT의 비율에 따라 G peak과 D peak의 강도비  $I_G/I_D$ 의 변화이다. 그림 (a),(b)에서 보듯이 CNT의 Raman 피크는 주로 1580의에서 전형적으로 결정화된 흑연 피크(G Peak)와 1350의 부근에서 비정질 탄소와 합성 시 촉매 등의 탄소질불순물 형태를 나타내는 D Peak가 나타난다[9].

그림 (c)에서 보듯이 소결 전후 Raman 그래프에서 각 샘플의 G peak과 D peak의 강도비  $I_G/I_D$ 를 얻을 수 있다.  $I_G/I_D$ 의 강도비가 크면 클수록 탄소나노튜브의 결정성을 향상된다. 이 그래프를 보면 소결하기 전에 CNT의 비율이 증가에 따라 강도가 증가한다. 소결하기 전과 비하면 소결한 후에 CNT 5%, 10% 함유한 시편의 CNT의 양이 적고 소결한 후 구리입자가 CNT 표면에 코팅되기 때문에 강도비가 감소한다. 20% 때는 소결 전후 변화 크기 않다. 30% 때는 CNT의 양이 많기 때문에 소결성 떨어지고 고온에서 CNT 합성시의 불순물과 촉매가 제거되어 CNT를 정화시키기 때문에 강도비가 증가되었다고 판단된다.

Fig. 9는 이층 코팅시 CNT 첨가비율이 비등열전달에 미치는 영향을 나타낸다. 그림에서 보듯이 5%~20% 경우에는 비등 열전달촉진이 CNT 첨가비율의 증가에 따라 향상되는 것을 알 수 있다. 20% CNT 첨가된 코팅표면이 다른 코팅표면보다 더 낮은 과열도와 높은 열전달 계수를 나타낸다. 일반적으로 비등열 전달은 표면의 높은 열전도도와 미

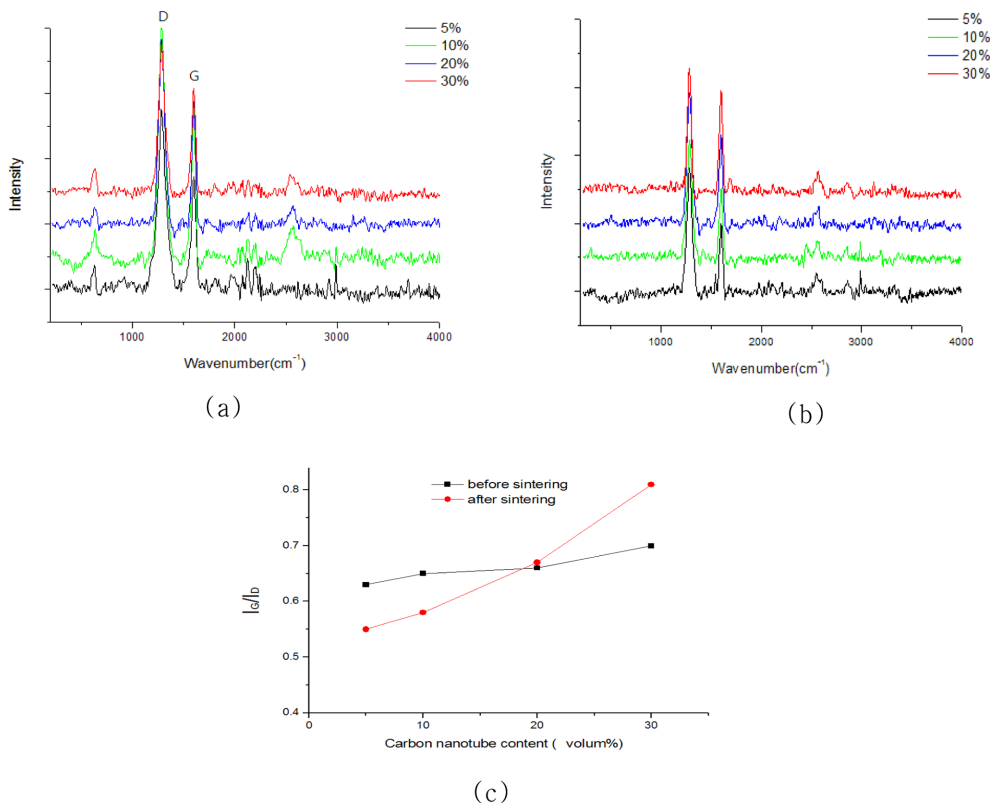


Fig. 8. Raman spectroscopy results of a layer of the multiwalled carbon nanotube/copper composite powder on the coat of copper powder (a) before sintering, (b) after sintering (Sintering temperature: 850°C), (c)  $I_G/I_D$  as CNT content (vol%)

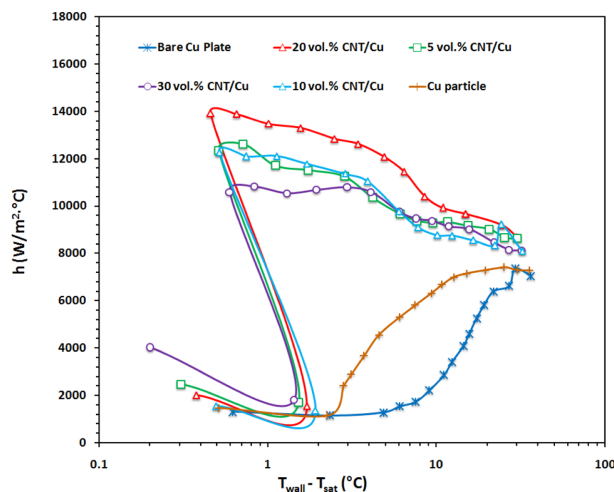


Fig. 9. The effect of CNT mixture ratio on boiling curve (Two layer coating)

세기공의 영향으로 비등 열전달이 촉진된다[10-15]. 이것은 Fig. 7에서 보듯이 20%일 경우에 열전도성이 우수한 CNT가 안정적인 결합으로 균일하게 분산되었기에 높은 열전달계수를 나타낸다고 판단된다. 반면에 30% CNT 첨가된 경우는 오히려 열전달계수가 낮아지는 것이 관찰된다. 이것은 Fig. 7에서 언급했듯이 다량의 CNT 입자의 영향으로 CNT의 분산 및 소결과정 중 입자간 응집이 불량하게 되어 크랙 발생에 따른 비등 열전달 필요한 미세 기공과 기공밀도가 감소하여 비등열전달 촉진 현상이 감소하는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 금속 표면에서 비등 열전달을 촉진을 위하여 CNT를 기존방식과 다른 방법으로 금속 표면에 코팅을 하였다. 즉, Attrition ball mill을 이용해서 제작된 CNT/구리입자 복합분말을 구리 시편 위에 고루 분산시킨 후 입자들을 소결 코팅하였다. CNT/금속 복합재료의 소결 코팅 과정을 통해서 구리 시편 위에 비등 열전달에 유리한 마이크로 나노 미세구조를 제조하였다. 아울러 복합재료의 CNT의 성분비율 및 Cu 코팅 층 첨가, 소결 온도 등의 변수에 따른 소결 전후 구리 시편 표면의 마이크로 나노 미세구조의 변화를 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 구리시편 위에 순수한 Cu powder 층을 첨가하지 않고 CNT/Cu 복합 powder 층으로만 코팅한 단층 코팅(One layer coating)의 경우 코팅 층간의 소결 치밀화가 감소되었다. 단, CNT 10 vol% 이하의 경우에서 만 치밀하게 유지되었다.

2. 구리판위에 순수한 Cu powder 코팅층을 첨가하는 이중 코팅(Two layer coating)의 경우는 소결성이 대폭 향상되며 20 vol% 정도까지 치밀화된 소결 코팅체 제조가 가능하였다.

3. 20% CNT 첨가된 코팅표면이 다른 코팅표면보다 더 낮

은 과열도와 높은 열전달 계수를 나타낸다. 이는 20% CNT일 경우 열전도성이 우수한 CNT가 소결 과정 동안 안정적인 결합으로 균일하게 분산되었기 제일 높은 열전달계수를 나타내는 것으로 판단된다.

#### 후 기

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. 2012015020) 및 지역산업기술개발사업의 지원(No.A004800060)을 받아 수행된 연구입니다.

#### 참고문헌

- Zhang, X.F., Zhang, X.B., Tendeloo, G.V., Amelinckx, S., Beeck, M., and Landuyt, J.V., "Carbon Nano-tubes; Their Formation Process and Observation by Electron Microscopy," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 130, Issues 3-4, June 1993, pp. 368-382.
- Pipes, R.B., and Hubert, P., "Helical Carbon Nanotube Array-mechanical Properties," *Composites Science and Technology*, Vol. 62, 2002, pp. 419-428.
- Delmotee, J.S., and Rubio, A., "Mechanical Properties of Carbon Nanotubes: A Fiber Digest for Beginners," *Carbon*, Vol. 40, 2002, pp. 1729-1734.
- Kwon, H.S., Estili, M., Takagi, K., Miyazaki, T., and Kawasaki, A., "Combination of Hot Extrusion and Spark Plasma Sintering for Producing Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Matrix Composites," *Carbon*, Vol. 47, 2009, pp. 570-577.
- Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., and McEuen, P.L., "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes," *Physical Review Letters*, Vol. 87, 2001, pp. 1-4.
- Ujereh, S., Fisher, T., and Mudawar, I., "Effects of Carbon Nanotube Arrays on Nucleate Pool Boiling," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 50, 2007, pp. 4023-4038.
- Khanikar, V., Mudawar, I., and Fisher, T., "Effects of Carbon Nanotube Coating on Flow Boiling in a Micro-channel," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 52, 2009, pp. 3805-3817.
- He, X.Q., Kitipornchai, S., and Liew, K.M., "Buckling Analysis of Multi-walled Carbon Nanotubes: A Continuum Model Accounting for Van Der Waals Interaction," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 53, Issue 2, February 2005, pp. 303-326.
- Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., Kallitsis, I., and Galiotis, C., "Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes," *Carbon*, Vol. 46, 2008, pp. 833-840.
- Yang, C.-Y., and Liu, C.-F., "Effect of Coating Layer Thickness for Boiling Heat Transfer on Micro Porous Coated Surface in Confined and Unconfined Spaces," *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 47, 2013, pp. 40-47.
- Yang, C.-Y., and Fan, C.-F., "Pool Boiling of Refrigerants R-134a and R-404A on Porous and Structured Surface Tubes - Part II, Heat Transfer Performance," *Journal of Enhanced Heat*

- Transfer*, Vol. 13, 2006, pp. 65-84.
12. Fan, C.-F., and Yang, C.-Y., "Pool Boiling of Refrigerants R-134a and R-404A on Porous and Structured Tubes-Part I, Visualization of Bubble Dynamics," *Journal of Enhanced Heat Transfer*, Vol. 13, 2006, pp. 85-97.
  13. Cieslinski, J.T., "Nucleate Pool Boiling on Porous Metallic Coatings," *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 25, 2002, pp. 557-564.
  14. El-Genk, M.S., and Ali, A.F., "Enhanced Nucleate Boiling on Copper Micro-porous Surfaces," *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 36, 2010, pp. 780-792.
  15. Edward Joshua T. Pialago, Kwon, O.K., and Park, C.W., "Nucleate Boiling Heat Transfer of R134a on Cold Sprayed CNT-Cu Composite Coatings," *Applied Thermal Engineering*, Vol. 56, Issues 1-2, July 2013, pp. 112-119.