한국소성가공학회 2004년도 추계학술대회 논문집 pp.203~206

동기지 동계 Bulk Amorphous 복합재의 압축 변형거동

이창호* · 김지수* · 박은수* · 허무영**

Deformation behavior in Cu-based bulk amorphous alloys composite during compression

C. H. Lee, J. S. Kim, E. S. Park and M. Y. Huh

Abstract

Copper-based bulk amorphous alloy composite was synthesized by using the copper-coated $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_8$ amorphous powder which was obtained by argon gas atomization. The amorphous powder having a super-cooled liquid region of 53 K was coated by crystalline copper by electroless coating. The consolidation was carried out by manufacturing performs and by the subsequent warm extrusion at 743 K. During the compression test at the room temperature, the composite containing a large fraction of crystalline copper displayed a larger plastic strain after yielding. FEM simulation revealed change in fracture modes in the composites depending on the amount of crystalline copper in the composites.

Key Words : Bulk Amorphous Alloy Composite, Warm Extrusion, Cu-coated BA, Compression Test, FEM Simulation

1. 서 론

벌크 아몰퍼스 합금은 원자의 구조에 따라 몇 가지 특별한 특성이 있다. 이러한 특성은 결정질 재료에서는 찾아볼 수 없는 특성이며 여러 분야에 응용이 가능하다. 최근 비정질 형성능이 우수한 (10mm) 벌크 아몰퍼스 합금이 개발되었다. 그러나 빠른 응고 속도가 필요하기 때문에 스케일업에는 한계가 있다.

벌크 아몰퍼스는 결정화 전의 명료한 글라스 천이와 연이은 50 ~ 130K 의 과냉각 액체구역이 존재한다. 벌크아몰퍼스는 과냉각 액체구역에서 점성유동적 .변형거동을 보이며, 이 구간에서 적은 응력으로도 매우 큰 변형이 가능한 초소성 현상이 발견된다.[1-2] 그런데 응고법 및 분말법으로 제조된 벌크아몰퍼스 및 하이브리드 원재료를 최종 부품화 하기 위하여는 적절한 중간재로 가공되어야 한다.

본 연구에서는 Gas atomizer 법을 사용하여 Bulk amorphous 분말을 제조하였다. 그리고 기존의 Copper can 을 이용한 압출법[3-6]을 대신하여 더욱 진보된 기술인 무전해 도금법을 새로 도입하여 Cu 계 BA 복합제를 개발하였다.

무전해 도금법을 이용하여 과냉각 액체구역에서 압출하여 제조된 압출재의 봉재 성형 전과 후의 미세조직 및 결정화도의 최적화/정량화 연구를 하였고, 상온강도의 변화도 측정하였다. 그리고 벌크아몰퍼스-결정질 압출복합재의 압축변형을 FEM 으로 시뮬레이션하여 벌크아몰퍼스-결정질 압출복합재의 변형거동 및 압축 시 파괴거동을 정량적으로 파악하였다.

* 고려대학교 공과대학원 신소재공학과
** 고려대학교 공과대학 재료공학부

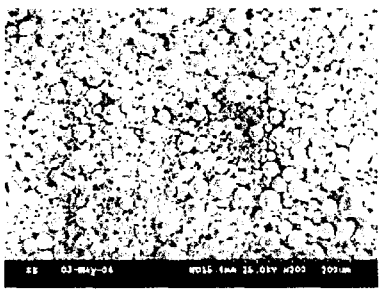
2. 실험방법

본 연구에서는 비정질 형성능이 우수한 Cu54, Ni6, Zr22, Ti18의 조성[7]으로 하여 Vacuum Plasma melting을 하여 제조하였다. 제조된 모합금은 Ar gas Atomizer법을 이용하여 Bulk Amorphous 분말을 제조하였다. 제조된 분말은 분급기를 이용하여 분말 크기 별로 분급하고 분급된 분말중 32㎛이하의 분말을 이용하여 무전해 도금을 행하였다. 무전해 도금은 PSY-1용액을 사용하여 40℃에서 40, 120, 320분 동안 각각 실시하여 도금층의 두께를 변화시켰다.

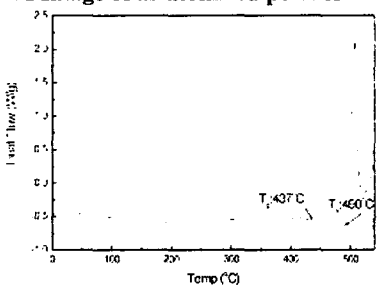
무전해 도금된 분말을 상온에서 압축하여 preform을 제조하고 과냉각 액체구역인 470℃에서 압출하였다. 이때 압출비는 4로 하였다.

결정화도 평가는 고분해능 XRD를 사용하였고, DSC를 사용하여 열적특성을 평가하였다. 압출시편을 1ϕ, 1.5mm로 가공하여 압축시험을 실시하였다. 압축시험은 상온에서 실시하였고 strain rate는 $6\times10^{-5}s^{-1}$으로 하였다. 형상 및 시험 후 파단면은 FE-SEM을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰



(a) SEM Image of as-atomized powder



b) DSC curve for determining T_g, T_x and ΔT_x

Fig. 1 SEM Image and DSC curve of as-atomized powder

Fig. 1 (a)는 Gas atomizer로 제조된 분말의 FE-SEM (Hitachi S-4300) 관찰 결과이다. 입도분포가 완전히 균일하지는 않지만 입자 크기가 32 ㎛ 이하이며 평균 입자크기는 17 ㎛ 였으며 대부분의 분말들이 완전한 구형을 나타내고 있음을 보여준다. 그림 1. (b)는 Bulk amorphous 분말의 DSC 측정 결과이다. 위 결과에서 보면 유리화 온도가 437℃이고 결정화 온도가 490℃이다. 위 결과에서 보면 53℃의 과냉각 액체구역(supercooled liquid zone) ΔTx 구간이 존재하게 된다. 따라서 모든 성형은 ΔTx 구간에서 이루어지게 되어야 하며, 본 연구에서도 위의 ΔTx 구간에서 압출하였다.

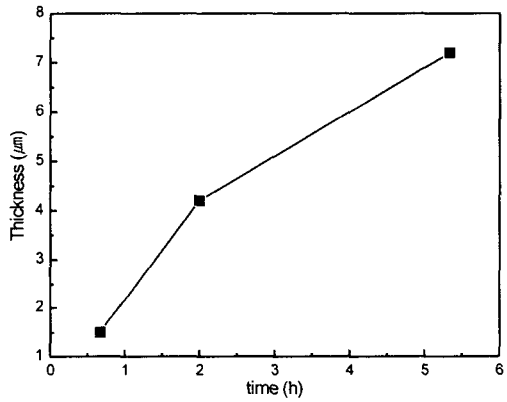


Fig. 2 Coating thickness as a function of coating time

Fig. 2 는 도금시간에 따른 코팅층의 두께 변화를 보여준다. 앞에서 분말 입자의 평균 크기가 17 ㎛ 였기 때문에 이것을 이용하여 도금 두께 층에 따른 도금된 동 금속의 부피 분율을 계산할 수 있었다. 40 분 동안 무전해 도금한 도금 층의 두께는 약 1.5 ㎛로 부피 분율은 21%이였으며, 120 분 동안 무전해 도금한 도금 층의 두께는 4.2 ㎛로 부피 분율은 49%이였으며, 320 분 동안 무전해 도금한 것으로 도금 층의 두께는 7.2 ㎛로 부피 분율은 66% 이었다.

Fig. 3 은 Cu가 도금된 된 결정질-Cu 아몰퍼스 복합재 분말의 XRD 측정 결과를 보여준다. 기지는 아몰퍼스를 유지 하고 아몰퍼스 기지 위에 Cu 가 도금 되어 있기 때문에 아몰퍼스로부터의 회절상과 더불어 Cu peak 이 동시에 관찰되고 있다.

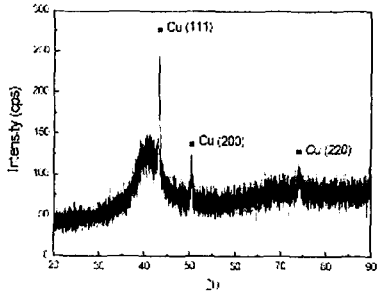


Fig. 3. XRD pattern of Cu coated bulk amorphous powders

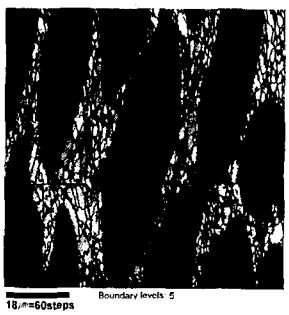


Fig. 4 EBSD image of the samples coated for 320 min observed after Extrusion.

Fig. 4 는 320 분 Cu 도금한 아몰퍼스 분말을 압출 하였을때 EBSD OIM-Image 이다. 그림에서 보는 바와 같이 아몰퍼스 분말 부분은 결정질이 아니기 때문에 어떠한 image 도 보이지 않지만 Cu coating 된 부분은 결정질이기 때문에 각 결정립의 방위가 OIM-image 로 보인다. 여기서 주목할 것은 도금 층에서 얻어진 결정립의 크기가 수 ㎛ 이하로 매우 작다는 것이다. 이 EBSD 결과에서 압출시 ΔT_x 구간에서 벗어났다면 아몰퍼스 분말이 결정화가 되었을 것이고, EBSD 측정시 아몰퍼스 분말 내부에서도 OIM-Image mapping 이 되었을 것이다. 그러나 위 결과에서 보면 그러한 형상이 보이지 않는다. 따라서 본 연구에서 수행한 압출조건이 결정질-Cu 아몰퍼스 복합재의 제조에 적절하였다는 것을 보여주는 결과이다.

Fig. 5 는 각각 40 분, 120 분, 320 분 무전해 도금되어 결정질-Cu 아몰퍼스 복합재의 결정질-Cu 분율이 각각 약 20%, 50%, 65%인 복합재의 상온 압축강도 실험 결과이다.

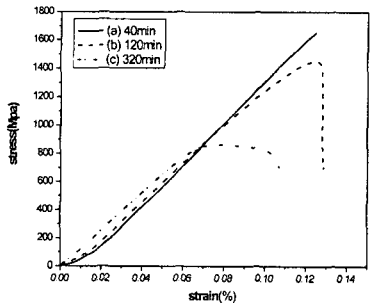
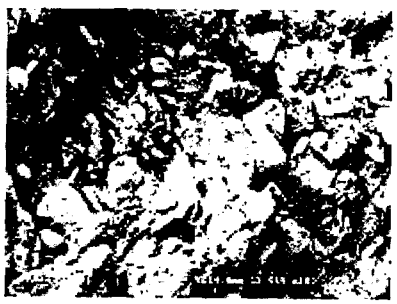


Fig. 5 Stress/Strain curve for compression test

(a)는 1.6GPa, (b)는 1.4GPa 그리고 (c)는 0.9GPa 의 압축강도를 나타내었다. 그리고 320 분 도금한 압출 시편의 경우에는 Plastic strain 이 약 1.4% 정도를 나타내었다. 순수 벌크 아몰퍼스 에서는 볼 수 없었던 소성변형 구간을 보였다. 이는 순수 벌크 아몰퍼스에 비해 인성이 우수하다고 판단되고, 구조재료로 응용될 수 있음을 보여준다.

(a)



(b)

Fig. 6 SEM image of fracture surface (a) coated for 40min, (b) coated for 320min.

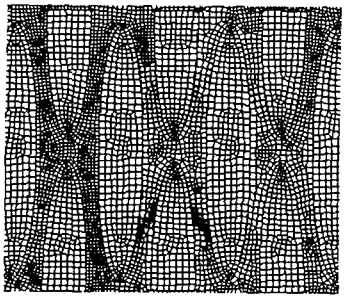


Fig. 7 Damage calculated by FEM with imposed compressive strain of 0.08.

Fig. 6 은 압축 시험후 파단면을 보여준다. 위 사진에서 보면 40 분 도금한 22%결정질-Cu 78% 아몰퍼스 복합재에서는 Cu 층을 따라서 fracture 가 일어난 것을 확인할 수 있다. 결정질-Cu 아몰퍼스 복합재에서 Cu 부피 분율이 커질수록 Cu 층에서 소성변형이 일어나고 있다. Cu 부피 분율이 66% 인 66%결정질-Cu 34%아몰퍼스 복합재에서는 Cu 층에서 심한 소성변형이 일어났음을 Fig. 5(b)의 결과로 부터 알 수 있다.

Fig. 7 은 66%결정질-Cu 34%아몰퍼스 복합재가 압축변형 ε=0.08 에서 얻어지는 damage (effective strain×effective stress)를 보여주는데, damage 는 단지 결정질-Cu 에서 만 일어나며 특히 벌크아몰퍼스와 벌크아몰퍼스의 사이 즉 결정질-Cu 의 간격이 가장 짧은 장소에서 damage 가 집중되어 소성변형이 일어남을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 6 의 압축실험 후 66%결정질-Cu 34%아몰퍼스의 파괴면 관찰 시 얻어지는 파면에서 결정질-Cu 에서 소성변형이 일어난 것과 일치하는 결과이다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 Cu canning 압출법을 보완한 무전해 도금법을 도입한 더욱 진보된 압출법의 연구를 진행하였다. 이 연구를 통하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 벌크 아몰퍼스 봉재제작을 위하여 수행되었던 기존의 압출법은 Cu canning 후 ΔTx 구간에서 압출을 하였다. 그러나 본 연구에서는 무전해 도금법을 도입하여 Cu canning 공정을 생략하였다.

(2) 벌크 아몰퍼스 복합재는 기존의 제품과 비교하여 강도는 조금 감소하나 연성이 증가된 특성을 얻을 수 있었다.

(3) FEM 해석결과 복합체의 파괴는 결정질-Cu 의 간격이 가장 짧은 장소에서 damage 가 집중되어 일어남을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업자원부 차세대신기술개발사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

(1) W. L Johnson, MRS Bull. 24(10), 42(1999).
(2) A. Inoue, Acta Mater. 48 (2000) 279.
(3) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater Trans. JIM 31, 425(1990).
(4) Kawamura Y, Inoue A, Sasamorik, Katoh A, Masumoto T. Mater Trans JIM 1993;34:969.
(5) Kawamura Y, Kato H, Inoue A, Masumoto T. Appl Phys Lett 1995;67:2008.
(6) Sordlet DJ, Rozhkova E, Besser MF, Kramer MJ, J Non-Cryst Solids 2003;317:137.
(7) Shin SY, Kim JH, Lee DM, Lee JK, Jeong HG, Kim HJ, Bae JC. Mater Sci Forum 2004; 449-452:945.