

과냉각 구간에서 Cu-계 아몰퍼스 복합재의 변형거동

박은수¹, 김지수¹, 김휘준², 배정찬², 허무영^{1#}

Deformation behavior of Copper Amorphous Composites in Super Cooled Liquid Region

E. S. Park¹, J. S. Kim¹, H. J. Kim², J. C. Bae², M. Y. Huh^{1#}

Abstract

Composites comprising various volume fractions of crystalline nickel and bulk amorphous (BA) were produced by means of electroless coating of nickel on BA powder of $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ and subsequent spark plasma sintering (SPS) of coated BA powder. The flow curves of composites at various temperatures in the supercooled liquid region were determined by the uniaxial compression test with various strain rates. During compression at 450°C with $\dot{\epsilon} = 2 \times 10^{-3}$, the monolithic BA sample and crystalline-BA composites displayed the superplastic deformation with $\epsilon > 1.4$. At temperatures above 460°C , the stress-strain curve of the monolithic BA sample depicted a sharp peak stress and a following stress drop due to cracking, while those of the crystalline-BA composites displayed work-hardening up to the imposed strain. FEM analysis indicated that a fairly homogeneous strain state prevailed throughout the composite, while a higher level of stress was obtained in a harder BA.

Key Words : Bulk Amorphous Composite, Super Cooled Liquid Region, Superplasticity, Finite Element Method

1. 서론

최근에 비교적 낮은 냉각속도에서도 비정질 구조를 갖는 벌크 아몰퍼스 합금들이 개발되어 다양한 제품에 응용되고 있다.[1]. 비정질 단상 구조를 갖는 이들 합금은 결정질 금속에 비해 매우 높은 강도 및 탄성율, 우수한 내식 특성을 갖고 있음에도 불구하고, 상온에서 소성변형이 거의 없고 변형이 국부적으로 발생하여 급작스런 파단에 이르게 되는 단점이 있다 [2]. 그러나, 벌크 아몰퍼스 합금은 유리전이온도(T_g)와 결정화온도(T_x) 사이의 온도인 과냉각구역(supercooled liquid region)에서 점성유동(viscous flow)특성을 갖고 있어, 이 온도영역에서는 균일변형이 가능하고 그 결과 많

은 양의 소성변형이 가능하기 때문에 복잡한 형상의 벌크 아몰퍼스 부품의 제조가 가능하다 [3].

한편, 벌크 아몰퍼스 합금의 온간 변형 시에 응력 overshoot, 변형유기연화, 변형유기강화 등이 발생하는데, 이런 변형거동들은 합금의 조성은 물론, 변형온도와 변형속도에 의존하는 것으로 보고되고 있다 [4-8].

상온에서 벌크 아몰퍼스의 취약점인 급작스런 파괴를 억제할 수 있는 방법의 하나는 결정질 금속과 벌크 아몰퍼스와 복합재를 제조하는 것이다. 즉 이와 같은 벌크아몰퍼스 복합재는 상온에서 벌크 아몰퍼스의 높은 강도 그리고 결정질 금속의 높은 연신율 모두 가질 수 있는 것이다.

현재까지 벌크 아몰퍼스와 벌크 아몰퍼스 복합

1 고려대학교 신소재공학부

2 한국 생산기술연구원 나노소재팀

교신저자 (Corresponding author)

재의 변형거동에 대하여 다양한 연구가 수행되어 왔다. 그러나 과냉각 구간에서 결정질 금속과 벌크 아몰퍼스 복합된 벌크 아몰퍼스 복합재에서 복합재에서 변형거동을 연구한 것은 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 동계 아몰퍼스 복합재의 과냉각 구간에서 소성거동을 일축압축 실험을 통하여 연구하였다. 또한 실험결과를 고찰하기 위하여 유한요소법을 통하여 동계 아몰퍼스 복합재의 과냉각 구간에서 소성거동을 시뮬레이션 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 고압 Ar 가스 분무법에 의해 고정분 분위기하에서 제조된 63-90 μm 크기의 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 벌크 아몰퍼스 분말을 제조하였다. 이 분말에 Ni을 무전해 도금하여 아몰퍼스/결정질 복합분말을 먼저 제조하고, 플라즈마 방전소결법 (spark plasma sintering) 을 통하여 pore가 존재하지 않는 복합재를 제조하였다. 본 연구에서는 이 복합재의 과냉각구간에서 소성거동을 Greeble tester에서 일축압축실험을 통하여 측정하였다. DSC, XRD, OM을 통하여 압축실험 전 후의 결정화 분율의 변화 및 각종 물성 변화를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 100% monolithic 벌크 아몰퍼스 (BA) 시료와 15% Ni-BA 시료, 35% Ni-BA 시료를 제조하였다 그림 1 은 방전 SPS 후에 이 시료를 OM 으로 관찰한 결과이다. 모든 성형체에서 기공과 같은 소결 결함이 관찰되지 않아 건전한 벌크 아몰퍼스 복합재가 제조 되었음을 확인할 수 있었다. 15vol.% Ni-BA 성형체의 미세구조에서는 BA 분말들이 압축방향을 따라 다면체형상으로 변형된 반면에 35 vol.% Ni-BA 성형체에서는 BA 분말보다 BA 분말표면에 코팅된 면결상의 Ni 에서 보다 많은 변형이 발생했다.

15vol.% Ni-BA, 35 vol.% Ni-BA 복합분말 및 성형체의 DSC 열분석 곡선을 나타낸 그림 2 를 통해 모든 곡선에서 유리전이온도(T_g)와 결정화온도(T_c)를 관찰할 수 있었으며, 코팅된 Ni 의 부피비가 높은 35 vol.% Ni-BA 복합분말 및 소결체의 경우 결정화 시작에서 종료까지의 발열량(결정화에너지)

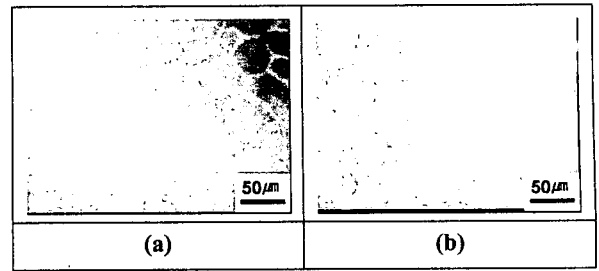


Fig. 1 Optical micrographs after SPS process (a) 15vol.%Ni-BA sample, (b) 35vol.%Ni-BA sample.

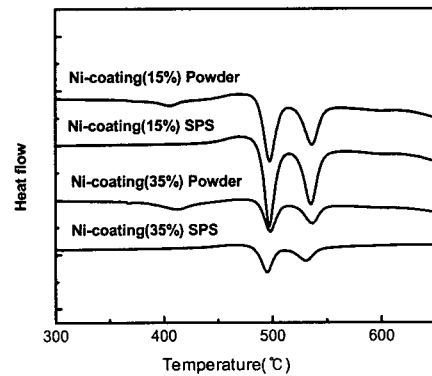


Fig. 2 DSC traces of Ni-BA powders and samples after SPS process.

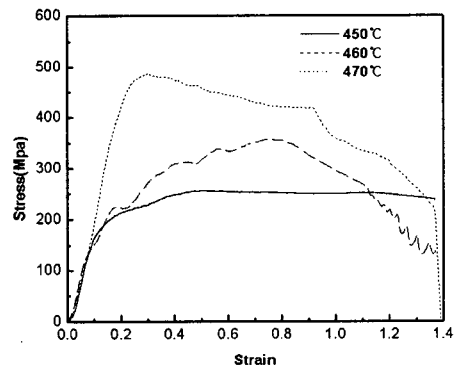


Fig. 3 Compressive stress-strain curves at 450°C, 460°C, 470°C with a constant strain rate of 2×10^{-3} for SPSed monolithic BA sample.

이 낮아 결정질 분율이 낮게 나타난다. 한편, SPS 전·후의 발열량 변화는 무시할 정도였으며, 따라서 성형체 소결 과정에서 결정화와 같은 상변화가 거의 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

SPS 의해 제조된 Cu-계 BA 단상 성형체를 Gleeble test을 통해 유리전이 온도(T_g) 이상인 450°C, 460°C, 470°C에서 2×10^{-3} 의 변형속도로 일축 압축실험하여 얻은 그림 3의 Stress-Strain 곡선에서 변형이 진행됨에 따라 450°C에서는 응력이 일정하게 유지되나 온도가 증가할수록 최대 응력값이 증가하였다. 따라서 450°C에서는 아몰퍼스의 초소성의 특성을 나타내지만 460°C, 470°C에서는 최대 응력에 도달 후 크랙이 발생하게 되고 크랙 발생 후 응력이 감소하게 된다. 온도가 증가함에 따라 빠르게 최대 응력에 도달하고 최대 응력 도달 후 균열이 발생하는 원인은 그림 4의 $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ 아몰퍼스 대한 T-T-T 곡선 (Time-Temperature-Transformation diagram)을 보면 과냉각 구간에서는 결정화 온도(T_x)에 가까울수록 결정화가 빠르게 일어나기 때문으로 사료된다. 즉, 450°C에서는 변형량이 1.4 까지 균열발생 없이 초소성 변형을 하지만 460°C이상의 온도에서는 변형되는 동안 계속적으로 많은 양의 결정화가 일어나 빠르게 최대응력에 도달하게 되고 이후 균열이 발생하게 된다.

열분석 곡선을 통해 결정화 시 발열량(ΔH)를 측정하여 결정화 분율을 조사하면, 각 온도에서

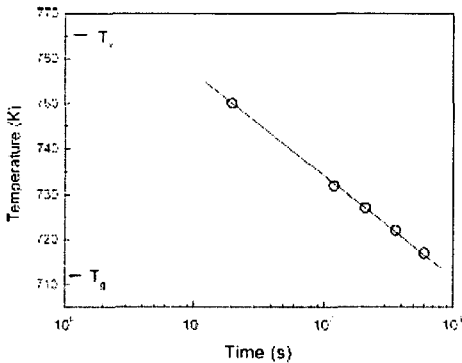
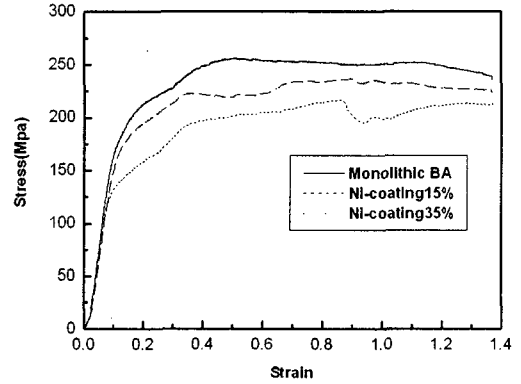


Fig. 4 Time-Temperature-Transformation (T-T-T) diagram for the onset of the crystallization of $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ bulk amorphous alloys

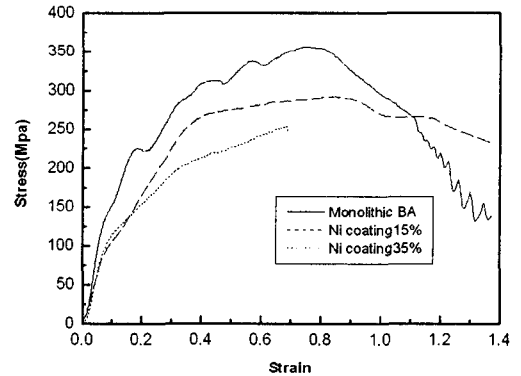
변형량이 1.4 인 경우 결정화된 분율은 450°C에서 약 20%, 460°C에서 약 61%, 그리고 470°C에서는 약 74% 였다. 따라서 온도가 증가함에 따라 결정화가 빨리 일어나며, 이들 결정상들의 증가로 인해 최대응력에 도달 후에 급격히 파단에 이르게 된다.

그림 5 는 각각 450°C와 460°C의 동일한 온도

에서 2×10^{-3} 의 변형속도로 $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ BA 단상 성형체 및 15vol.% Ni-BA, 35 vol.% Ni-BA 복합 성형체에 대해 일축 압축 시험을 통해 얻은 Stress-Strain 곡선이다. 코팅된 Ni의 양이 증가할수록 flow stress가 감소하였는데, 이것은 아 온도에



(a) 450°C



(b) 460°C

Fig. 5 Compressive stress-strain curves at 450°C and 460°C with a constant strain rate of 2×10^{-3} for the samples of monolithic BA, 15% Ni-BA, 35%Ni-BA consolidated by SPS process.

서 Ni의 강도가 초소성 상태의 BA의 강도보다 낮기 때문이다. 한편, 그림 5(a)의 곡선에서 보는 바와 같이 450°C에서 변형량 0.4 이상에서 Flow stress의 변화가 거의 없는데, 이것은 결정화가 되더라도 아주 적은 양의 나노 결정상이 생겨나고 이것들은 Flow stress에 영향을 거의 미치지 않기 때문이다. 그러나 그림 5(b)의 460°C에서는 변형량 0.1 부터 많은 양의 나노 결정상이 발생하여

Flow stress 가 급격히 증가하는데, 이 온도에서 단상 BA 는 변형이 진행되면서 결정화에 의해 크랙이 발생하지만 Ni 코팅을 한 복합재에서는 크랙이 발생하지 않았다. 이와 같은 이유는 변형이 진행되는 동안 결정화가 빠르게 일어나 균열이 발생하는 벌크 아몰퍼스를 Ni 코팅층이 둘러 싸고 있어 크랙의 발생을 억제하면서 계속적으로 변형하기 때문으로 판단된다.

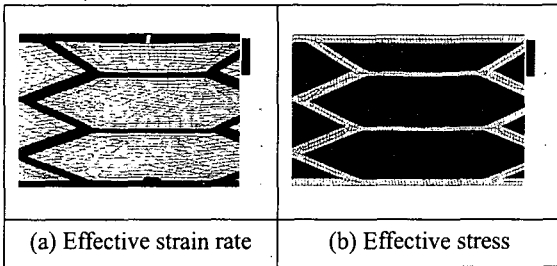


Fig. 6 Effective strain rate and effective stress of 35vol.%Ni-BA calculated by FEM with imposed compressive strain of 0.8

그림 6 은 35vol.%Ni-BA 복합재가 450℃에서 압축변형 $\epsilon=0.8$ 조건하에서 Effective strain rate 와 Effective stress 를 조사한 FEM-시뮬레이션 결과이다. 성형체 전반에 걸쳐 변형이 매우 균일하게 일어나고, 450℃에서는 Ni 이 BA 보다 강도가 약하므로 Ni 이 변형을 많이 하게 된다. 반면 Stress level 은 상대적으로 강도가 높은 BA 에서 높게 나타난다.

4. 결론

본 연구에서는 Cu-계 아몰퍼스 복합재의 과냉각 구간에서 변형거동을 조사하기 위하여, Cu-계 BA 분말에 Ni을 무전해 도금하여 복합분말을 제조하고 SPS 후 과냉각 구역에서 일축 압축 변형 거동 측정 및 FEM-시뮬레이션을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 플라즈마 방전 소결을 통해 결함이 거의 없고, 아몰퍼스상을 그대로 유지한 Cu-계 아몰퍼스 복합재를 제조하였다.

(2) 과냉각 구간에서의 일축 압축 시험을 통해 결정화 온도(T_x)에 가까울수록 결정화가 빨리 진행되어 최대응력이 증가하며, 짧은 시간에 최대응력에 도달 후 균열이 발생했다.

(3) Cu-계 복합재는 과냉각 구간에서 단상 BA 보다 강도가 낮고, Flow stress 가 감소하지만, 온도가 증가하여도 균열이 발생하지 않고 변형되었다.

(4) FEM 해석결과 복합재에서는 매우 균일한 변형을 얻을 수 있었으며, 상대적으로 강도가 높은 BA 에서 Stress level 이 높게 나타났다.

후 기

본 연구는 산업자원부 차세대신기술개발사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] Inoue A. Bulk amorphous alloys. Switzerland: Trans. Tech. Publ. Ltd, 1998
- [2] Kimura H, Masumoto T. In: Luborsky FE, editor. Amorphous metallic alloys. London: Butterworths; 1983. p. 187
- [3] Spaepen F, taub AI. In: Luborsky FE, editor. Amorphous metallic alloy. London: Butterworths; 1983. p. 231.
- [4] Kawamura Y, Shibata T, Inoue A, Masumoto T. Appl. Phys. Lett. 1996;69:1208.
- [5] Ishihara S, Inoue A. Mater. Trans. JIM 2001;42:1517.
- [6] Neih TG, Wadsworth T, Liu CT, Ohkubo T, Hirotsu Y. Acta Mater. 2001;49:2887.
- [7] Eckert J, REger-Leonhard A, Weib B, Heilmaier M. Mat. Sci. Eng. 2001;A301:1.
- [8] D.H. Bae, H.K. Kim, S.H. Kim, D.H. Kim, W.T. Kim. Acta Mater. 50 (2002) 1749-1759.