

Cu기 비정질 합금의 과냉각 액상구간에서 온간 압연시 Roll 온도의 영향

박은수¹, 이주호^{1,2}, 김휘준², 배정찬², 허무영^{1#}

Evolution of temperature gradients during rolling of Cu₅₄Ni₆Zr₂₂Ti₁₈ bulk metallic glass in the super cooled liquid region

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

Abstract

Bulk metallic glass (BMG) strips of Cu₅₄Ni₆Zr₂₂Ti₁₈ were produced by warm rolling of the amorphous powder canned with copper. Controlling of temperatures of the rolled sample and rolls was essential for the successive rolling process. Because improper controlling of the sample temperature gave rise to the crystallization of BMG leading to the catastrophic fracture of BMG strips, the temperature of rolls should be properly controlled for achieving successful powder rolling of BMG. The variations of the strain state and temperature in the roll gap was simulated by the finite element method (FEM) using various roll temperatures.

Key Words : Bulk metallic glass (BMG), Powder rolling, Finite element method (FEM)

1. 서론

벌크 비정질 합금(BMG)은 유리전이(T_g)와 결정화(T_x) 사이의 온도 구간인 과냉각 액체 구간(ΔT_x)에서 초소성 변형 거동의 특성을 갖는다. 따라서 과냉각 액체 구간에서는 벌크 비정질 합금의 분말을 이용하여 고상 소결법에 의해 복잡한 형상의 제품 제조가 가능하다[1-3]. 유리전이 이하의 온도에서 BMG는 shear band에 의해서 파괴가 발생한다. 그리고 결정화 근처나 이상의 온도에서 BMG는 결정화에 기인한 부피 변화와 연성의 감소에 의해서 파괴가 발생한다. 따라서 BMG 분말을 이용한 소결 방법이나 온간 분말 압연에 의해 얇은 판재의 제조는 적절하게 조절하여야 한다. 그러나 아직까지 과냉각 액체 구간에

서 BMG의 온간 분말 압연 공정에 관한 연구는 거의 보고 되지 않았다.

본 연구에서, BMG 판재는 구리 canned된 Cu기 BMG 분말을 과냉각 액체 구간에서 온간 압연 공정을 통해 제조하였다. 낮은 온도의 롤을 이용한 BMG 분말 압연은 압연중에 불균일 변형에 의해 파괴가 발생한다. 그러나 롤의 온도를 증가 시킴으로써 성공적으로 BMG 판재를 제조하였다. 압연 도중 롤 사이의 온도 변화를 분석하기 위해서 유한 요소법(FEM)을 이용하여 시뮬레이션 하였다.

2. 실험 방법

Cu₅₄Ni₆Zr₂₂Ti₁₈의 합금 조성을 갖는 BMG 분말은

1. 고려대학교
2. 한국생산기술연구원
허무영: 고려대학교, E-mail: myhuh@korea.ac.kr

고정 고압 가스 분무법에 의해 제조 되었다[4]. 63~90 μm 직경을 갖는 BMG 합금 분말을 사용하여 온간 압연을 실시하였다. 제조 공정은, 먼저 BMG 분말을 canning 한 후에 진공에서 수분과 공기 분자를 제거한다. 압연기를 이용하여 예비 성형을 실시하였다. 예비 성형된 시편을 730K 까지 온도를 상승한 후 3 번의 압연을 행하여 두께 2.2mm 까지 압연을 실시하였다. 압연 하는 동안에 롤의 온도는 압연 롤의 표면 온도를 상승시켜 상온에서 473K 의 다양한 온도 조건에서 실험을 행하였다.

압연 하는 동안에 압연 롤 사이의 온도와 변형 상태를 알아보기 위하여, 유한 요소법(FEM)은 강소성 FEM 상용 DEFORM-2D 를 이용하여 시뮬레이션 하였다[5]. FEM 시뮬레이션의 마찰 조건은 임계 응력대 마찰 응력의 비로 정의 되는 m 값을 사용하였다[6].

따라서 본 연구에서는 압연 롤과 외부 구리 can 사이의 마찰 계수는 0.6 으로, BMG 와 구리 can 사이의 마찰 계수는 1 로 시뮬레이션 하였다. BMG 합금의 flow stress 는 고온 압축 실험을 통하여 측정하여 시뮬레이션에 사용하였다. 압연롤과 외부 구리 can 사이의 열 전달 계수는 DEFORM-2D package 내의 데이터를 이용하여 $h = 11 \text{ Nsec}^{-1}\text{mm}^{-1}\text{C}^{-1}$ 를 사용하였고, 내부 BMG 와 외부 구리 can 사이의 열전달 계수는 실험을 통하여 얻어진 $h = 40 \text{ Nsec}^{-1}\text{mm}^{-1}\text{C}^{-1}$ 을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용한 Cu-base BMG 는 유리 천이 온도(712K)에서 결정화 온도(773K)까지의 과냉각 액상 구간을 갖는다[4]. 압연 온도는 Isothermal DSC 측정을 통하여 얻어진 TTT (time-temperature-transformation) 곡선에서 730K 일 때 약 150 초 정도의 긴 시간 후에 결정화가 발생하기 때문에 선택 되었다. 압연 공정 중 BMG 의 결정화가 발생하지 않도록 하기 위하여 T_g 이상의 온도에서 20 초 내에서 압연을 행하였다.

Fig 1 은 압연된 시편의 TD 면을 관찰한 사진이다. 롤의 온도는 내부 BMG 층과 외부 구리 층으로 구성된 시편의 변형 거동에 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 롤의 온도가 상온에서 400K까지는 매우 불균질한 변형이 발생함을 알 수 있고, Fig 1(a)에서 보여지듯이 BMG 판재가 압연도중 파

괴된다. 반면에 420K 보다 높은 롤 온도에서 압연 시에는 내부 BMG 층과 외부 구리 can 이 거의 균일한 변형을 하였음을 알 수 있다(fig (b)).



Fig. 1. The longitudinal section of samples rolled with roll temperature of (a) 400 K, (b) 420 K.

압연된 시편의 TD 면으로부터 관찰된 fig. 2(a)에서 알 수 있듯이 400K 이하의 롤 온도에서 압연은 BMG 판재의 위치에 따른 분말의 다른 변형 상태로부터 미세조직이 매우 불균질함을 알 수 있다. 즉, 매우 많은 변형을 한 부분이 곳곳에 존재하는 반면 분말이 거의 변형하지 않은 부분들도 존재하게 된다. 반면, 롤 온도가 420K에서 압연된 시편의 TD 면을 관찰한 fig. 2(b)에서 나타나듯이 압연 방향으로 BMG 분말들이 거의 균일하게 변형 되었음을 알 수 있다. 따라서 BMG 분말 압연 공정에서 적절하게 롤 온도를 조절함으로써 BMG 판재를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

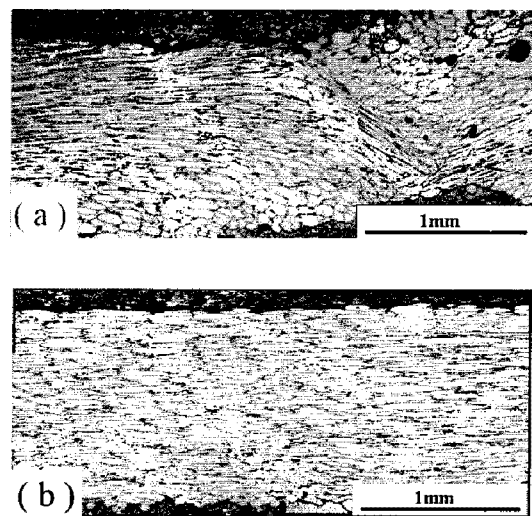


Fig. 2. Microstructures observed from the longitudinal section of samples rolled with roll temperature of (a) 400 K, (b) 420 K.

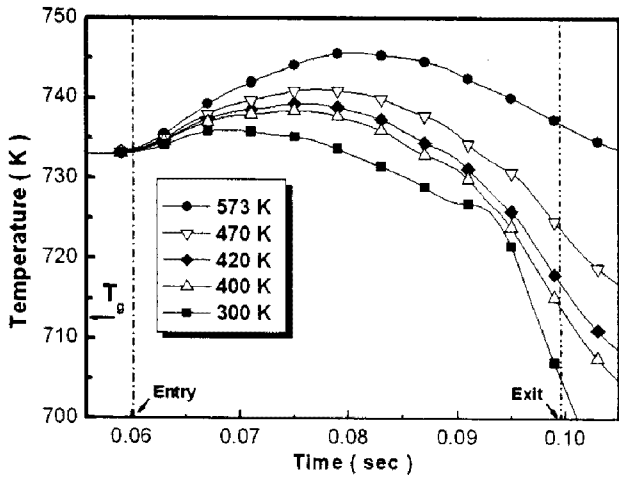


Fig. 3. Variations of temperature in the roll gap simulated with different roll temperatures.

온간 압연 후 BMG의 XRD와 DSC 분석 결과 Cu 기 BMG 구조적 열적 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 본 논문에서는 XRD와 DSC 데이터는 생략하였다. 따라서 3번 압연시 까지 상변화와 같은 결정화가 발생하지 않고 아몰퍼스 상태를 유지한 BMG 판재를 얻어 졌음을 알 수 있다. 이미 언급한 바와 같이 내부 BMG 층과 바깥층 구리층 사이의 계면에서 열전달 계수와 BMG의 flow stress는 실험을 통해 결정되었고 이러한 값들을 이용하여 FEM 시뮬레이션을 행하였다. FEM 계산을 위한 다른 경계 조건은 DEFORM에서 공급된 데이터 베이스를 사용하였다. 압연 시뮬레이션하는 동안 시편의 온도는 초기 730K로 고정하고 롤의 온도를 다양하게 변화시켜서 시뮬레이션 하였다.

Fig 3은 롤 온도에 따른 롤 gab 사이의 온도 변화를 시뮬레이션 한 결과이다. 롤의 온도는 온도 분포 뿐만 아니라 변형에도 매우 중요함을 알 수 있다. 왜냐하면, Cu 기 BMG 합금은 $T_g=712K$ 에서 $T_x=773K$ 까지의 과냉각 액상 구간에서만 초소성의 특성을 나타낸다. 그리고 압연하는 동안 롤 gab 사이의 BMG가 균일한 변형을 하기 위해서는 이 온도 범위에서 유지되어야 한다. 롤 온도가 상온에서 압연하게 되면 압연중에 롤 gab 사이의 온도가 빠르게 하강하여 유리전이 온도 이하로 내려가게 된다. 롤 온도가 420K 이상에서는 과냉각 액상 구간의 온도 구간에서 압연이 진행되게 된다. 그러나 롤 온도가 300K 일 때는 압연 초기에 변

형 저항에 의해 발생하는 열에 의해 온도가 755K까지 상승하게 된다. T_x 온도와 가까운 온도에서는 빠르게 결정화가 발생하게 됨으로 압연도중 결정화가 발생할 수 있다. 따라서 BMG를 압연하는 동안 롤의 온도는 롤에 열전달과 변형일의 적적할 조절의 의해 결정화가 발생하지 않은 BMG 판재를 제조 할 수 있다.

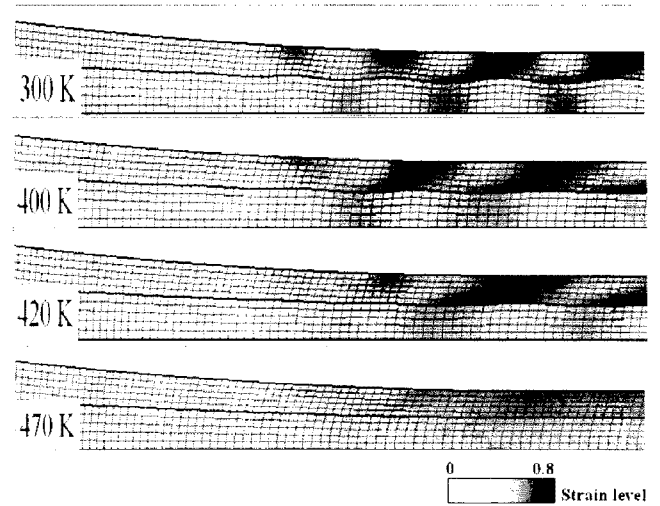


Fig. 5. Distributions of ϵ_{eff} in a roll gap.

Effective strain (ϵ_{eff})은 모든 소성 변형의 측정에 일반적으로 사용되어 왔다[7]. 압연하는 동안에 외부 구리 층과 내부 BMG 층의 변형 거동은 effective strain의 계산에 의해 나타낼 수 있다. Fig 4는 롤 gab 사이의 ϵ_{eff} 의 분포를 나타내고 있다.

롤 온도가 낮을 때에 압연된 시편은 실험적으로 관찰한 fig 1(a)와 fig 2(a)에서와 같이 외부 구리 층과 내부 BMG 층 내에 ϵ_{eff} 매우 분포질하게 분포하고 있다. 롤 gab 사이에서 압연 방향에 약 45° 방향을 따라 ϵ_{eff} 의 변화는 계속적으로 발생한다. 그러나 롤 온도가 420K 이상의 온도에서는 전체 두께 층이 균일하게 변형을 함을 알 수 있다. 결과적으로, 롤 온도의 적절한 조절을 통하여 내부 BMG 층과 외부 구리층이 균일한 변형을 함으로써 성공적으로 BMG 판재를 제조 할 수 있다.

3. 결론

BMG 분말 압연시 롤 온도에 따른 변형 상태를 알아 보기 위하여 롤 온도를 변화 시켜 실험과 FEM 시뮬레이션을 통하여 다음과 같은 결론을

얻었다.

(1) 롤 온도가 400K 이하에서 압연하는 동안 BMG 판재 내에서 BMG 분말의 불균일 변형에 의해서 파괴가 발생한다. 반면, 420K 이상의 온도에서 압연시에는 전 층에서 분말이 균일하게 변형하여 BMG 판재를 제조 할 수 있었다.

(2) FEM 시뮬레이션 결과, 400K 이하의 롤 온도에서 압연시에는 압연하는 동안 롤 gap 내의 BMG 시편이 T_g 근처나 이하로 온도가 하강하고, 300K 이상에서는 초기 변형 저항에 의해 T_x 근처의 온도로 상승함을 알 수 있다.

(3) FEM 시뮬레이션을 통해 롤 온도에 따른 ϵ_{eff} 을 알아본 결과, 400K 이하의 온도에서는 외부 구리층과 내부 BMG 층이 매우 불균일 하게 변형함을 알 수 있고, 420K 이상에서는 균일 하게 변형이 발생함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업자원부 차세대신기술개발사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] Sordelet, D.J., Rozhkova, E., Huang, P., Wheelock,

P.B., Besser, M.F., Kramer, M.J., Calvo-Dahlborg, M. & Dahlborg, U. (2002) Synthesis of $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ bulk metallic glass by warm extrusion of gas atomized powders, *J. Mater. Res.* 17, pp. 186-198.

[2] Kawamura, Y., Kato, H., Inoue, A. & Masumoto, T. (1995) Full strength compacts by extrusion of glass metal powder at the supercooled liquid state. *Appl. Phys. Lett.* 67, pp. 2008-2010.

[3] Lee, M.H., Bae, D.H., Kim, W.T., Kim, D.H., Rozhkova, E., Wheelock, P.B. & Sordelet, D.J. (2003) Synthesis of Ni-based bulk amorphous alloys by warm extrusion of amorphous powders, *J. Non-Crystalline Solids.* 315, pp. 89-96.

[4] Kim, H.J., Lee, J.K., Shin, S.Y., Jeong, H.G., Kim, D.H. & Bae, J.C. (2004) Cu-based bulk amorphous alloys prepared by consolidation of amorphous powders in the supercooled liquid region. *Intermetallics.* 12, pp. 1109-1113.

[5] DEFORM-2D, Ver. 8.1, Scientific Forming Technologies Cooperation, Columbus, OH, 2004.

[6] Yong, J., Dashu, P., Dong, L. & Luoxing, L. (2000) Analysis of clad sheet bonding by cold rolling, *J. Mater. Pro. Tech.* 105, pp. 32-37.

[7] Backofen, W.A. (1972) *Deformation Processing.* Addison-Wesley: Massachusetts.