

분무성형 및 반응분무성형법으로 제조된 분산강화 동합금의 항복강도에 미치는 분산상의 영향

이종상*, 정재영**, 이연식**, 박우진**, 안상호**, 김낙준*

The Effect of Dispersoid on Yield Strength of Dispersion Strengthened Cu Alloys Fabricated by Spray Forming and Reactive Spray Forming

Jongsang Lee*, J. Y. Jung**, Eon-Sik Lee**, W. J. Park**, S. Ahn** and Nack J. Kim*

Abstract

Dispersion strengthened Cu alloys have been manufactured by spray forming and also by reactive spray forming, followed by hot extrusion of the spray deposited billets. The size of dispersed particles in the reactive spray formed alloy was much finer than that in the spray formed alloy. That was because the dominant chemical reaction between Ti and B had occurred in Cu-Ti-B alloy melt in spray forming while it had occurred after deposition of droplets in reactive spray forming. The yield strength of the reactive spray formed alloy was greater than that of the spray formed alloy. To understand the mechanism responsible for this observed strengthening, the yield strength of two Cu alloys were analyzed using the dislocation pile-up model and Orowan mechanism, which were fairly consistent with the experimental results. Increase in yield strength of reactive spray formed alloy relative to spray formed alloy was largely attributed to nano-scale TiB dispersoids.

Key Words : Dispersion Strengthened Cu Alloys, Spray Forming, Reactive Spray Forming, Dislocation Pile-up Model, Orowan Mechanism

1. 서론

분산강화 동합금은 분산상의 고온 안정성으로 인해 석출경화 동합금에 비해 높은 상온강도 및 고온강도를 갖도록 한 합금으로서 재료의 응용범위를 높은 온도까지 확대할 수 있다는 장점이 있다⁽¹⁾. 분산강화 동합금은 Cu 기지에 미세한 분산상을 균일하게 분산시켜서 얻는데 이때 분산상은 높은 강도와 높은 용점을 지녀야하며 기지금속내

의 용해도가 낮아야 한다. 이와같은 분산상의 요건을 만족시키는 것으로는 금속 산화물 및 금속 붕화물등이 있으나 특히 TiB와 TiB₂는 고용점, 고경도와 낮은 저항률 및 우수한 열전도도를 지니고 있어 분산상으로서의 적용 가능성이 매우 크다⁽²⁾. 현재까지 분산강화 동합금에 대한 연구는 내부산화법 및 기계적 합금화법의 두가지 방법에 의해서 연구가 진행되어 왔다^(3, 4). 그러나, 내부산화법 및 기계적 합금화법은 분말야금 공정에서 기초를 두고 있으므로 제조공정이 매우 복잡할 뿐만아니라 공정중에 분말의 오염 및 불순물의 혼입으로 인한 재료 물성의 저하가 문제점으로 대두되고 있다. 최근에 주목받고 있는 분무성

* 포항공과대학교 항공재료연구센터

** 포항산업과학연구원 금속·코팅재료 연구팀

형공정 및 반응분무성형공정은 분무공정과 화학 반응 및 적층공정을 한 단계에서 이루어지게 함으로써 복잡한 분말야금 공정을 생략할 수 있으며 분말의 오염을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 이 방법으로 제조된 재료는 거시편석이 없는 등축결정의 균일한 미세조직을 갖는 장점이 있다⁽⁵⁾. 그러므로, 분무성형 및 반응분무성형공정은 현재 분산강화 합금의 새로운 제조기법으로 활발한 연구가 진행되고 있다⁽⁶⁻¹⁰⁾.

본 연구에서는 재료내에 in-situ로 분산상을 형성시키기 위하여 분무성형공정과 반응분무성형공정의 두가지 방법을 이용하여 분산강화 동합금을 제조하고자 하였다. 전자는 Cu-Ti-B의 합금용탕 내에서 Ti과 B의 화학반응을 통하여 분산상을 생성시킨 후 용탕을 분무성형하여 분산강화 동합금을 제조하는 방법이고, 후자는 Cu-Ti 용탕을 분무하는 과정에서 Cu-B 합금분말을 Cu-Ti의 spray내로 주입하여 액적내의 Ti과 합금분말내의 B사이의 화학반응을 통하여 재료내의 분산상을 생성시키는 방법이다.

본 연구의 목적은 분무성형공정과 반응분무성형공정을 이용하여 제조된 성형체의 미세조직형성과정을 이해하고 압출재의 항복강도에 미치는 분산상의 영향을 비교분석하여 이를 토대로 고강도를 지닌 분산강화 동합금을 개발하는 것이다.

2. 실험방법

분무성형공정을 이용하여 분산강화 동합금을 제조하기 위하여 Cu-2wt%Ti과 Cu-2wt%B의 조성을 갖는 모합금을 화학정량비를 고려하여 함께 유도용해하였다. 용해된 합금용탕을 1500℃에서 텀디쉬로 출탕한 후 분무성형장치(RIST보유 50kg급)를 이용하여 원기둥 형태의 성형체를 제조하였다. 용탕분무시 사용된 가스는 질소이었으며 질소가스의 압력은 분무성형공정동안 6 bar로 일정하게 고정하였다. 합금용탕내에서의 분산상 생성을 조사하기 위하여 유도용해 과정에서 소량의 용탕을 채취하여 수냉하였다.

반응분무성형공정을 이용하여 분산강화 동합금을 제조하기 위하여 Cu-2wt%Ti의 조성을 지닌 모합금을 1500℃ 온도에서 용해한 후 질소가스를 이용하여 분무하였으며 Cu-Ti 합금용탕의 분무과정중 Cu-B 합금분말을 분무지역으로 주입하였

다. 분무된 Cu-Ti 액적은 분무지역으로 주입된 Cu-B 합금분말과 혼합되면서 기판을 향해 낙하하여 성형체를 형성하게 된다. Cu-Ti 합금의 분무시 사용된 질소가스의 압력은 3.5 bar 이었다. 반응분무성형공정중 Cu-Ti 액적내로 주입하는 Cu-B 합금분말은 Cu-1.2wt%B 모합금을 1250℃의 온도에서 유도용해한 후 질소가스를 이용하여 분무시켜서 제조하였다. 분무시 사용된 질소가스의 압력은 15 bar이었으며 제조된 합금분말의 조성은 Cu-1.15wt%B 이었다. 제조된 Cu-B 합금분말의 셀경계에는 약 1 μm 크기의 조대한 boron 입자들이 분포하고 있었다. Cu-Ti 합금용탕의 양과 주입된 Cu-B 합금분말의 양의 비는 화학정량비를 고려하여 1 : 0.78로 고정시켰다.

제조된 성형체는 950℃에서 40분간 유지한 후 25 : 1의 압출비로 고온 압출하여 직경 16 mm의 압출재를 제조하였다. 압출재의 기계적 성질을 측정하기 위하여 gauge length 15 mm, 직경 3 mm의 인장시편을 기계가공한 후 4×10^{-4} /s의 strain rate로 상온 인장시험을 행하였다.

수냉시편, 성형체 및 압출재의 미세조직은 광학현미경, SEM 및 TEM을 이용하여 관찰하였다. 상분석을 위하여 X선 회절기, EPMA 및 TEM을 이용하였으며 생성상의 크기 및 부피분율은 영상분석기를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 미세조직

분무성형공정중 Cu-Ti-B 합금용탕에서 채취한 시료를 수냉처리한 시편의 광학조직을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1을 보면 약 1.5 μm 크기의 조대한 분산입자들이 기지내에 불균일하게 분포하고 있는 것이 관찰되는데 이러한 상들은 X선 회절분석결과 TiB₂ 상으로 분석되었다. 고융점(3225℃)의 TiB₂ 상은 Ti과 B의 화학반응을 통하여 1500℃의 용탕내에서 이미 생성된 것으로 판단된다. 왜냐하면 1500℃의 용탕을 상온으로 수냉하는 응고과정중에 1.5 μm의 조대한 TiB₂ 입자가 석출되기는 속도론적으로 거의 불가능할 것으로 판단되기 때문이다. 분무성형공정을 통하여 제조된 성형체의 미세조직을 관찰하기 위하여 성형체의 표면, 중심, 기판과의 접촉부분에서 시편을 각각 채취하여 광학현미경으로 관찰하였으며,

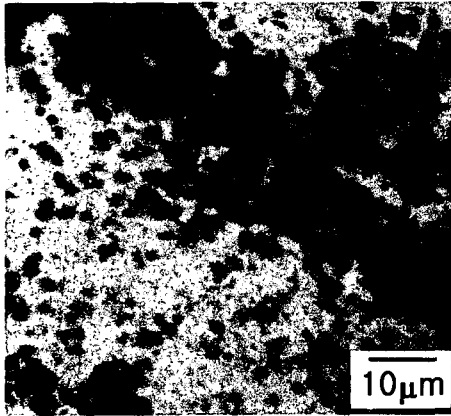


Fig. 1. Optical micrograph showing the microstructure of water-quenched sample taken from Cu-Ti-B alloy melt at 1500 °C.

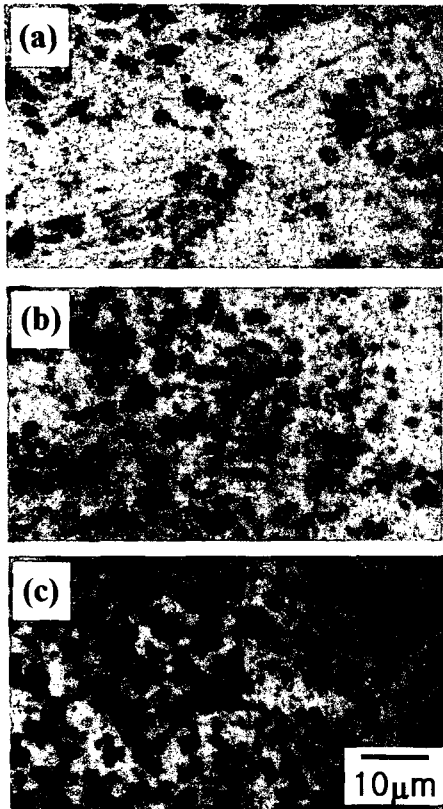


Fig. 2. Optical micrographs showing the microstructures of (a) top, (b) center, and (c) bottom regions of spray deposited billet.

이 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 보면 기지내에 약 1.6 μm 크기의 조대한 상들이 분포하고 있는 것이 관찰되는데 이러한 상들은 X선 회절분석결과 수냉시편에서 관찰되는 입자와 동일한 TiB_2 상으로 분석되었다. Fig. 1과 Fig. 2를 비교하면 분무성형공정으로 제조된 성형체내에서 TiB_2 상의 분포가 수냉조각과는 달리 각 시편에서 균일한 것을 알 수 있다. 성형체내의 각 부분에서 TiB_2 상이 균일한 분포를 보이는 이유는 분무된 반응고 상태에서 고속으로 적층면에 충돌할 때 용탕내에서 생성된 TiB_2 상이 적층표면에서 균일하게 분산되기 때문이다. 성형체의 미세조직을 나타낸 Fig. 2를 관찰하면 성형체내의 위치에 따라 TiB_2 상의 부피분율이 일정하지 않은 것을 알 수 있다. 즉, 성형체의 하부로 갈수록 TiB_2 상의 부피분율이 증가한다. 이와같이 성형체내에서 TiB_2 상의 부피분율이 불균일한 이유는 TiB_2 상의 밀도($4.5\text{g}/\text{cm}^3$)와 1500°C에서의 구리용탕의 밀도($7.67\text{g}/\text{cm}^3$)⁽¹¹⁾차이에 기인하는 것으로 판단된다. 그러므로, 용탕내에 존재하는 TiB_2 는 용해로의 용탕상층부에 많이 분포하게 될 것이다. 용해로의 용탕상층부는 턴디쉬를 통해서 분무성형공정 초기에 분무지역으로 유출되므로 성형체의 하부를 형성한다. 그러므로, TiB_2 의 부피분율이 성형체의 하부에서 가장 높고 성형체 상부로 갈수록 TiB_2 의 부피분율은 낮아지게 된다. 분무성형공정을 통하여 제조된 성형체를 압출한 압출재의 결정립 크기는 약 30 μm 이었으며 압출재내에 분포하고 있는 TiB_2 의 크기는 약 1.6 μm 로서 압출공정중 TiB_2 의 조대화는 일어나지 않았는데 이는 TiB_2 의 고온 안정성을 입증해주는 결과이다. 압출재내에서의 TiB_2 상의 부피분율은 성형체의 상층부에 해당하는 압출재의 앞부분에서 가장 낮았으며 압출재의 뒷부분으로 갈수록 점차적으로 증가하였는데 이는 성형체내에서의 TiB_2 상의 분포 특성과 동일하다.

분무성형공정에서 Ti과 B사이에서의 주도적인 화학반응이 Cu-Ti-B 합금용탕내에서 이루어지는 반면 반응분무성형공정에서는 액적의 적층후에 일어난다. 그러므로, 두 공정을 통하여 제조한 성형체의 미세조직은 서로 큰 차이를 보인다. Fig. 3은 반응분무성형공정을 통하여 제조된 성형체의 미세조직을 나타내고 있다. Fig. 3을 보면 성형체의 미세조직은 명확히 구별되는 두개의 조직으로

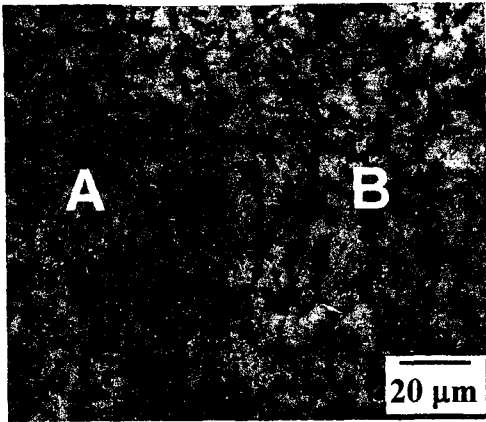


Fig. 3. Optical micrograph of reactive spray deposited billet showing two distinct microstructural features.

구성되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 3에서 미세한 결정립을 지닌 'A' 영역은 분말경계가 관찰되지는 않지만 주입된 Cu-B 합금분말에서 유래된 조직으로 판단되며 상대적으로 조대한 셀조직을 지니고 있는 'B' 영역은 Cu-Ti 액적에서 유래된 조직으로 판단된다. 두 영역의 결정립계 및 셀경계에는 약 200nm 크기의 입자들이 분포하고 있었다. 두 영역의 결정립계 및 셀경계에 분포하고 있는 입자들의 상분석을 위하여 성형체의 replica를 제조하였다. Fig. 4는 성형체의 replica에서 관찰되는 약 200nm 크기의 입자들에 대한 TEM 명시야상 및 제한시야회절도형을 나타낸 것이다. Fig. 4로부터 성형체의 결정립계와 셀경계에 존재하는 약 200nm 크기의 입자들은 TiB와 TiB₂임을 알 수 있었다. 성형체의 replica에서는 Cu-B 합금분말에서 관찰되는 boron 입자들이 관찰되지 않았는데 이는 반응분무성형공정중 모든 B이 Ti과 반응하여 완전히 소모되었음을 나타낸다. Fig. 5는 'A'와 'B' 두영역의 결정립내에 분포하고 있는 미세한 분산상을 보여주는 TEM 명시야상 및 제한시야회절도형이다. Fig. 5를 보면 재료내의 약 10nm 크기의 미세한 분산상이 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 미세한 분산상들의 상분석을 위하여 제한시야회절분석을 행한 결과 결정립내에 분포하고 있는 미세한 분산상들은 TiB 상임을 알 수 있었으며 이러한 TiB 입자들은 기지와 다음과 같은 방위관

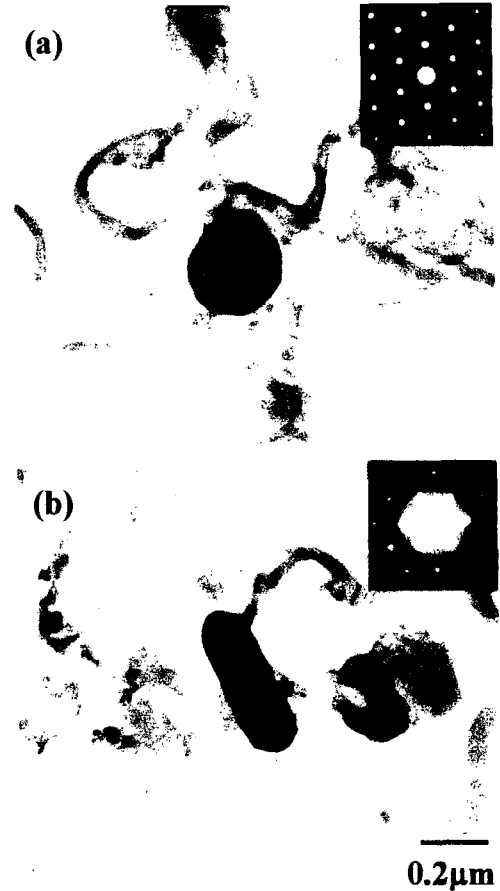


Fig. 4. Bright-field TEM images of the replica obtained from reactive spray deposited billet showing (a) TiB₂ particle and (b) TiB particle.

계를 갖고 있었다.

$$[112]_{Cu} // [100]_{TiB}$$

$$(11\bar{1})_{Cu} // (00\bar{2})_{TiB}$$

$$(\bar{2}20)_{Cu} // (020)_{TiB}$$

반응분무성형공정중 분무된 Cu-Ti 액적과 주입된 Cu-B 분말이 적층표면에 도달할 때 반응고 및 액상상태의 액적은 적층표면에서 깨져서 적층표면에 얇은 액상필름을 형성하게 되고 이 액상필름내에서 고상의 Cu-Ti 파편들과 Cu-B 합금분말이 파묻히게 된다. 이러한 과정에서 미세한 Cu-B 분말은 Cu의 높은 열전도도로 인해 액상필름내에서 용해될 가능성이 크기 때문에 Ti과 B은 이미

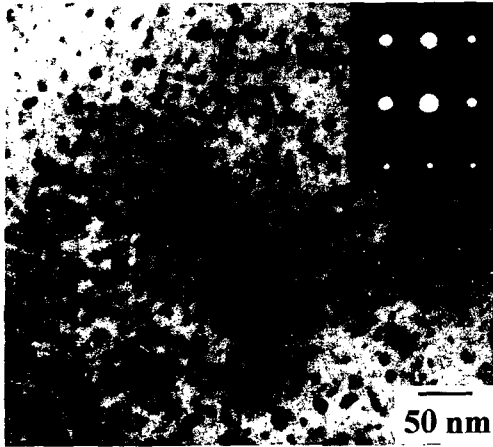


Fig. 5. Bright-field TEM image showing the fine TiB particles of ~ 10nm distributed in the matrix of reactive spray deposited billet.

액상풀내에 존재할 것으로 판단된다. Ti과 B의 화학반응에서 B의 다른 source는 적층후 액상풀내에 파묻힌 Cu-B 분말이다. Cu-B 분말이 적층표면에 존재하는 고온의 액상과 접촉하게 되면 분말로부터 B의 매우 빠른 확산이 일어남과 동시에 분말내로 Ti이 확산해 들어간다. 액상풀내에 이미 존재하는 B과 분말로부터 액상으로 확산해 들어간 B이 Ti과 서로 반응하여 조대한 붕화물을 생성하며 이때 생성된 붕화물들은 응고과정중 진행되면서 셀계로 점차적으로 방출된다(영역 'B'). 또한, B은 고상의 Cu-Ti내로 확산해 들어가 Ti과 반응하여 기지내에 미세한 TiB 상을 생성시킨다. Cu-B 분말에서 결정립계에 존재하는 조대한 boron 입자들의 일부는 Cu-B 분말내에서 결정립내로 B을 공급하지만 대부분은 Ti의 결정립계로의 확산이 진행됨에 따라 붕화물로 변태된다(영역 'A'). 분말의 기지내에 존재하는 B과 Ti은 반응하여 기지내에 미세한 TiB 상을 생성시킨다. 결국, 두 영역의 결정립내에 분포하는 미세한 TiB 입자들은 Ti과 B의 고상체적확산과 반응에 의해서 생성되는 것으로 판단된다. 반응분무성형공정을 통하여 제조된 성형체를 압출한 압출재는 성형체와는 달리 약 5 μ m 크기의 결정립을 지닌 비교적 균일한 미세조직을 갖고 있었는데 이는 압출과정중 겪게되는 심한 소성변

형에 기인하는 것으로 판단된다. 특히, 반응분무성형공정을 통하여 제조된 압출재는 분무성형공정을 통하여 제조된 압출재(30 μ m)보다 결정립이 더 미세하였는데 이는 고온압출과정중 미세한 분산상의 결정립계 pinning 효과에 기인한다. 결정립내에 분포하는 미세한 TiB 입자들은 고온압출공정후에도 조대화가 일어나지 않았는데 이는 TiB 상의 고온 안정성을 나타낸다. 결정립내에 분포하는 10nm 크기의 미세한 TiB 입자들의 부피분율은 약 0.2%이었으며 결정립계에 분포하고 있는 200nm 크기의 조대한 붕화물의 부피분율은 약 3.8%이었다.

분무성형공정과 반응분무성형공정을 통하여 제조된 성형체 및 압출재의 미세조직을 관찰한 결과 반응분무성형공정을 통하여 제조된 재료내에 분포하고 있는 분산상의 크기가 분무성형공정을 통하여 제조된 재료내에 분포하고 있는 분산상보다 매우 미세한 것을 알 수 있었다. 이와같이 두 재료내에 분포하고 있는 분산상의 크기가 차이를 보이는 이유는 분무성형공정에서는 Ti과 B사이의 주도적인 화학반응이 Cu-Ti-B 합금용탕내에서 일어나는 반면 반응분무성형공정에서는 액적의 적층후에 일어나기 때문이다. 이와같은 분산상의 크기 차이는 재료강도에 큰 영향을 미친다.

3.2. 기계적 성질

Fig. 6은 분무성형공정을 통하여 제조된 재료의 기계적 성질을 나타내고 있다. Fig. 6을 보면 재료의 항복강도는 TiB₂의 부피분율이 증가할수록 증가하나 연신율은 TiB₂의 부피분율이 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 강화상이 존재하는 합금의 항복강도는 전위와 강화상간의 상호작용을 고려하여 해석하는 것이 금속물리학적 측면에서 일반적이다. 경한 장애물이 강화입자로 작용하는 경우에는 두가지 강화기구를 고려하여 항복강도를 분석할 수 있다. 첫째는 전위가 변형되기 어려운 입자를 우회하여 통과하는 Orowan 강화기구⁽¹²⁾이며, 둘째는 강화상이 전위이동의 장애물로 작용하여 전위가 강화상과 기지계면에 집적됨에 의해서 강도증가가 유발된다는 전위집적모델(dislocation pile-up model)⁽¹³⁾이다. 그러나, Orowan-looping에 의한 강화는 분무성형공정을 통하여 제조된 재료와 같이 1.6 μ m의 조대한 강화상을 포함한 재료의 항복강도를 분석

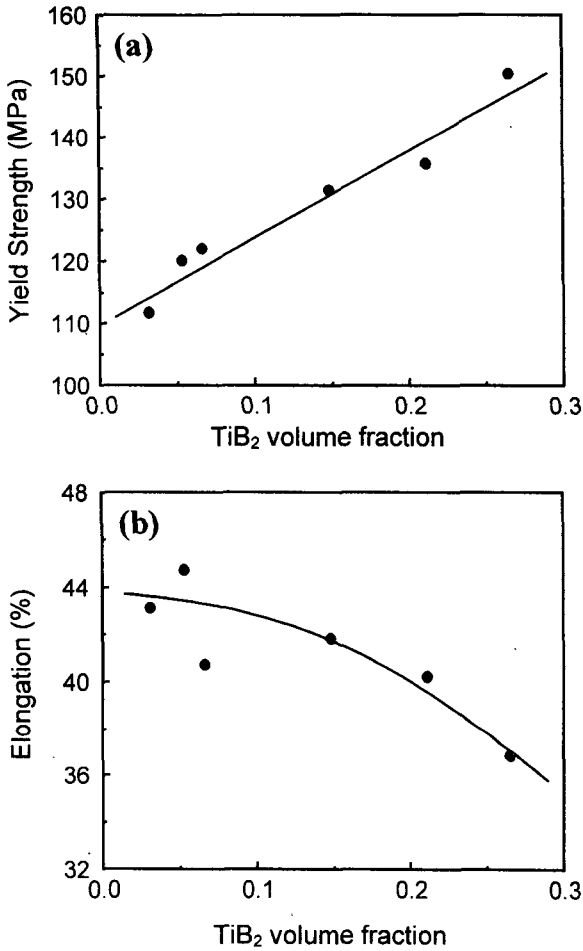


Fig. 6. Variation of (a) yield strength and (b) elongation to fracture as a function of TiB₂ volume fraction.

하는 데는 다소 부적합할 것으로 판단된다. 그 이유는 전위가 looping되기 전에 강화재와 기지간의 계면에서 국부응력의 증가로 인한 전위생성이 예상되기 때문이다. 이 추측은 조대입자 주위에 전위 tangle들이 주로 형성되는 여러 연구결과와도 잘 일치한다⁽¹⁴⁾. 그러므로, 분무성형공정에 의해서 제조된 재료의 항복강도증분에 대한 예측은 전위집적에 의한 강화효과를 고려하여 분석하고자 한다. τ_a 의 작용응력(applied stress)이 가해지는 경우, 내부전단응력 τ_i 는 τ_a 와 강화상과 기지 계면에 집적되는 전위수의 곱으로 나타내지며, 집적되는 전위수 n 은 Eshelby 등에 의해 다음과 같이 주어진다⁽¹⁵⁾.

$$n = \frac{\pi(1-\nu)\tau_a\lambda_e}{G_m b} \quad (1)$$

단 ν 는 Poisson's ratio(=0.34), λ_e 는 장애물 크기를 고려한 입자간 거리($\lambda_e = \lambda_s - 2r_s$ 단 λ_s 는 결보기 입자간 거리($\lambda_s = 1.25\sqrt{2\pi/3f_s}$), r_s 는 슬립면과 교차하는 입자의 반지름($r_s = \sqrt{2/3}r$), b 는 버거스 벡터(=0.255nm), 그리고 G_m 은 기지의 전단탄성계수(=45.5GPa)이다. 이때 입자에 작용하는 내부전단응력이 강화재의 파괴강도와 같을 때, 강화입자가 파괴되기 시작하고 균열이 생성되어 복합재의 항복을 유발한다고 가정하면 복합재의 항복강도는 다음과 같이 주어진다⁽¹³⁾.

$$\Delta\sigma_{ys} = k \lambda_e^{-1/2}, \quad (2)$$

$$\text{and } k = \left[\frac{M\sigma_{fu}G_m b}{\pi(1-\nu)} \right]^{1/2} \quad (2a)$$

여기에서 σ_{fu} 는 강화상의 파괴강도이고 M 은 다결정 Cu의 Taylor factor이다. 분무성형공정을 통하여 제조된 압출재의 항복강도와 $\lambda_e^{-1/2}$ 의 그래프(Fig. 7)는 직선적인 비례관계를 보이며 그 기

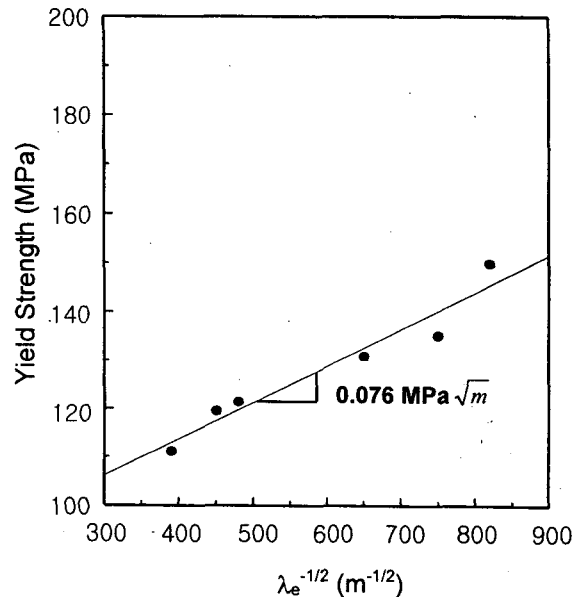


Fig. 7. Variation of yield strength as a function of inverse root of effective inter-particle spacing λ_e .

울기는 $\sim 0.076 \text{ MPa}\sqrt{m}$ 로 측정되었다. 식(2a)에서 예측되는 기울기는 $0.072 \text{ MPa}\sqrt{m}$ 으로 실험 결과와 비교적 잘 일치한다. 이 때 TiB_2 의 파괴강도는 문헌상의 굽힘파괴강도인 $\sim 0.3\text{GPa}$ 를 이용하였다⁽¹⁶⁾. 또한 압출재의 평균 결정립 크기는 $\sim 30\mu\text{m}$ 로 거의 일정하므로 결정립계 강화효과는 배제된다. 그러므로, 분무성형공정을 통하여 제조된 재료의 항복은 강화상과 기지금속 계면에서 전위집적으로 인한 응력집중으로 강화상이 파괴될 때 일어나는 것으로 판단된다.

반응분무성형공정을 통하여 제조된 압출재내에 존재하는 TiB 입자들은 그 분포가 균일할뿐만 아니라 크기가 매우 미세하다. TiB 입자의 매우 높은 탄성계수⁽¹⁷⁾를 고려할 때 전위가 이동중에 TiB 입자들을 만나면 전단하기보다는 입자들을 bypass 할 것으로 판단되며 따라서 이 재료의 항복현상을 분석하기 위해서는 Orowan 강화기구를 적용하는 것이 적절할 것으로 판단된다. 다결정 재료에 있어서 Orowan 강화기구에 의한 항복강도의 증가는 식(3)과 같이 표현된다⁽¹²⁾.

$$\Delta\sigma_{ys} = \frac{0.81MG_m b}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \cdot \frac{\ln 2r_s/r_o}{\lambda_s - 2r_s} \quad (3)$$

여기에서 r_o 는 전위중심부의 반지름이다. 식(3)에 의해서 10nm 크기의 미세한 TiB 입자들(부피분율 = 0.2%)에 의한 항복강도증분을 계산하면 약 80MPa이다. 미세한 TiB 입자뿐만 아니라 결정립계에 분포하는 200nm 크기의 조대한 봉화물 및 결정립미세화에 의한 강화효과도 재료의 항복강도를 이론적으로 예측하는데 고려되어야 한다. 금속의 기계적성질에 미치는 결정립 크기의 효과는 Hall-Petch 관계식으로 표현되는데 이 식은 금속의 항복강도는 결정립 크기의 제곱근의 역에 비례함을 나타낸다^(18, 19). 강화상을 포함하지 않고 약 $30\mu\text{m}$ 크기의 결정립을 지닌 순수한 Cu 압출재의 강도를 Fig. 6(a)에서 최소자승법을 이용하여 구하면 약 109MPa이다. 순수한 Cu의 경우 Hall-Petch 계수는 $0.18\text{MPa}\sqrt{m}$ ⁽²⁰⁾이므로 $5\mu\text{m}$ 크기의 결정립을 지니고 강화상을 포함하지 않은 순수한 Cu 압출재의 강도는 약 157MPa로 계산된다. 위의 결과들로부터 미세한 TiB 입자들에 의한 강화효과와 결정립 미세화에 의한 효과를 종합하면 재료의 항복강도는 약 237MPa로 계산되는데 이 값은 실제 실험치(262.1MPa)보다 낮

다. 항복강도의 계산치와 실험치의 차이만큼의 강도는 결정립계에 분포하는 조대한 봉화물에 의한 강화효과로 판단된다. 조대한 봉화물에 의한 강화효과를 정량화하는 것은 매우 어렵다. 그 이유는 조대한 봉화물들이 결정립계를 따라 연속적으로 분포하고 있기 때문이다. 그러나, 이러한 조대한 봉화물들은 결정립계를 강화시켜 결정립계에 의한 강화효과를 증가시키는 역할을 할 것으로 판단된다.

이상의 결과들로부터 반응분무성형공정을 통하여 제조된 재료의 항복강도는 재료내에 미세한 분산상의 생성으로 인하여 분무성형공정을 통하여 제조된 재료의 항복강도에 비해서 매우 크게 향상된 것을 알 수 있다. Orowan 강화기구가 적용되는 영역에서 강화상의 크기와 부피분율 및 항복강도간의 관계를 식(3)을 이용하여 조사한 Fig. 8을 보면 분산상의 크기가 10nm일때 동합금의 항복강도는 강화상의 부피분율이 5%에서 상용 Cu- Al_2O_3 의 항복강도에 필적하는 것을 알 수 있다⁽²¹⁾. 그러나, Fig. 6에서 나타난 바와같이 1.6 μm 의 TiB_2 의 부피분율이 5.5%일때 TiB_2 의 의한 강화효과는 약 10MPa에 불과한 것을 알 수

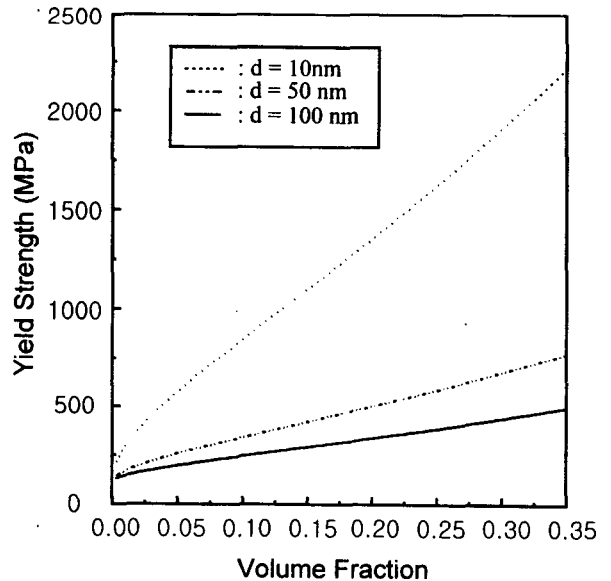


Fig. 8. Predicted yield strength as a function of dispersoid volume fraction for given three dispersoid diameters using Orowan mechanism.

있다. 이와같이 재료의 항복강도는 강화상의 크기와 부피분율에 크게 좌우되기 때문에 고강도를 지닌 재료를 개발하기 위해서는 강화상을 미세화시키는 것이 매우 중요하다. 이러한 관점으로볼 때 고강도 동합금을 개발하기 위해서는 분무성형 공정보다는 반응분무성형공정이 더 적절한 공정으로 판단된다. 그러나, 반응분무성형공정중 적층 표면에 존재하는 액상플래에서의 조대한 봉화물의 생성은 Ti과 B의 불필요한 소비를 야기하여 실제로 재료의 강도를 증가시키는데 주도적인 역할을 하는 미세한 분산상의 부피분율을 감소시켰다. 그러므로, 결정립내에 미세하게 분포하는 TiB 입자들의 부피분율을 증가시켜 고강도를 지닌 분산강화 동합금을 개발하기 위해서는 용탕온도, GMR(gas to metal ratio), 낙하거리 등의 공정변수를 조절하여 액상플래에서의 조대한 봉화물의 생성을 억제하여야 한다. 또한, 주입하는 Cu-B 합금분말의 크기를 작게하여 결정립계에 분포하는 boron 입자의 크기를 미세화시키고 분말기지내에 B의 고용도를 증가시키는 방향으로 연구가 진행되어야 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 분무성형공정 및 반응분무성형공정을 통하여 제조된 분산강화 동합금의 미세조직을 조사하고 압축재의 상온 인장특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 반응분무성형공정을 통하여 제조된 재료내에 분포하고 있는 분산상의 크기는 분무성형공정을 통하여 제조된 재료내에 분포하고 있는 분산상의 크기보다 매우 미세하였다. 이는 분무성형공정에서는 Ti과 B사이의 주도적인 화학반응이 Cu-Ti-B 합금용탕내에서 일어나는 반면 반응분무성형공정에서는 액적의 적층후에 일어나기 때문이다.

2) 분무성형공정 및 반응분무성형공정을 통하여 제조된 재료의 항복강도 변화가동이 각각 전위집적모델 및 Orowan 강화기구를 통하여 분석되었는데 이는 실험결과와 잘 일치하였다.

3) 반응분무성형공정을 통하여 제조된 재료의 항복강도는 분무성형공정을 통하여 제조된 재료의 항복강도보다 우수하였는데 이는 기지내에 존재하는 미세한 TiB 입자들에 기인한다.

참고문헌

- [1] A. V. Nadkarni and E. P. Weber, 1977, *Welding Res. Supp.*, November, pp. 331.
- [2] M. Baucio, 1994, *ASM Engineering Materials Reference Book*, 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH, pp. 299.
- [3] S. Wood, D. Adamonis, A. Guha, W. A. Soffa and G. H. Meier, 1975, *Metall. Trans. A*, Vol. 6A, pp. 1793.
- [4] M. A. Morris and D. G. Morris, 1989, *Mater. Sci. Eng.*, A111, pp. 115.
- [5] A. Lawley and D. Apelian, 1994, *Powder Metall.*, Vol. 37, pp. 123.
- [6] J. Lee, Nack J. Kim, J. Y. Jung, E. S. Lee and S. Ahn, 1998, *Scripta Metall. Mater.*, Vol. 39, pp. 1063.
- [7] J. F. Perez and D. G. Morris, 1994, *Scripta Metall. Mater.*, Vol. 31, pp. 231.
- [8] X. Zeng, H. Liu, M. G. Chu and E. J. Lavernia, 1992, *Metall. Trans. A*, Vol. 23A, pp. 3394.
- [9] Y. Unigame, K. Ranganathan, A. Lawley and D. Apelian, 1993, *Proc. PM 93 Powder Metallurgy World Cong.*, Kyoto, Japan, July 12-15, pp. 831.
- [10] A. Benghalem, C. Biselli, S. Gunther, J.F. Perez and D. G. Morris, 1995, *European Conference on Advanced PM Materials*, Birmingham, UK, pp. 30.
- [11] E.A. Brandes, 1983, *Smithells Metals Reference Book*, 6th ed., Butterworths & Co Ltd., London, pp. 14.
- [12] J.W. Martin, 1980, *Micromechanisms in Particle Hardened Alloys*, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 62.
- [13] L.J. Broutman and R.H. Krock, 1967, *Modern Composite Materials*, Addison-Wesley, Reading, MA, pp. 13.
- [14] M.F. Ashby, 1971, *Strengthening Methods in Crystals*, A. Kelly and R.B. Nicholson (Eds.), Applied Science Pub., London, pp. 157.
- [15] J.D. Eshelby, F.C. Frank and F.R.N.

- Nabarro, 1951, *Phil. Mag.*, Vol. 42, pp. 351.
- [16] G.V. Samsonov and I.M. Vinitiskii, 1980, *Handbook of Refractory Compounds*, IFI/Plenum Data Co., New York, NY, pp. 283.
- [17] Z. Fan, P. Miodownik, L. Chandrasekaran and M. Ward-Close, 1994, *J. of Mater. Sci.*, Vol. 29, pp. 1127.
- [18] E.O. Hall, 1951, *Proc. Phys. Soc.*, Vol. 643, pp. 747.
- [19] N.J. Petch, 1953, *J. Iron Steel Inst.*, Vol. 173, pp. 25.
- [20] R.W. Armstrong, 1980, *Yield, Flow and Fracture of Polycrystals*, T. N. Baker (Ed.), Applied Science Publishers, London, pp. 1.
- [21] 이종상, 이연식, 정재영, 안상호, 김낙준, 1998, *대한금속학회지*, Vol. 36, pp. 588.