

동계 벌크 아몰퍼스의 다단 온간 압연시 변형 거동

박은수¹, 김휘준², 배정찬², 허무영^{1#}

Deformation Behavior of $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ Bulk Amorphous Alloy during Multi-Pass Warm Rolling

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

Abstract

Cu-Ni-Zr-Ti bulk amorphous thin strips were produced by multi-pass warm rolling of the amorphous powder at temperatures in the supercooled liquid region. Process variables for rolling of the bulk amorphous strips were properly controlled to prevent onset of crystallization and failure during rolling up to three passes. During rolling of the amorphous powder, both the deformation and densification took place and the newly developed surface on the deformed amorphous particles enhances the consolidation leading to an increase in the strength. The strain state during rolling was analyzed by FEM..

Key Words : Amorphous powders; Multi-pass warm rolling; Powder rolling

1. 서 론

벌크 아몰퍼스 합금은 결정질 금속에 비해 매우 높은 강도 및 탄성을, 우수한 내식 특성을 가지고 있어 차세대 구조 재료 및 기능재료로서의 적용이 확대될 것으로 기대되고 있다[1, 2]. 그러나 상온에서 벌크 아몰퍼스 합금은 소성변형과 가공성이 거의 없고 변형이 국부적으로 발생하여 급작스런 파단에 이르게 되는 단점이 있어 제품 응용에 아직 한계가 있다.

벌크 아몰퍼스 합금은 유리전이온도(T_g)와 결정화 온도(T_x) 사이의 온도인 과냉각 액체 구역(supercooled liquid region)에서 점성유동(viscous flow)특성을 가지고 있어 초소성 변형이 가능하다. 따라서 이 온도 영역에서는 분말의 고상 소결법에 의해 복잡한 형상의 벌크 아몰퍼스 부품의 제조가 가능하다. 따라서 아몰퍼스 분말을 사용한

온간 압출과 압연법은 고상 소결에 의해 다양한 벌크 아몰퍼스 제품을 제조할 수 있다[3-6]. 벌크 아몰퍼스 판재는 분무법에 의한 분말 제조와 온간 압연의 공정 조건을 조절함으로써 성공적으로 제조되고 있다[5,6].

벌크 아몰퍼스 박판을 제조하기 위해서는 압연시 발생하는 고상 소결과 변형 거동에 관한 연구가 필요하다. 그러나 아직까지 벌크 아몰퍼스 판재의 고온 압연시의 압연 변형에 대한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 Cu-Ni-Zr-Ti 벌크 아몰퍼스 판재를 온간 압연에 의해 제조하였다. 그리고 다단 온간 압연시 벌크 아몰퍼스 판재의 소결과 변형거동을 알아보기 위해 압연하는 동안의 시편의 치수 변화와 미세조직 관찰에 의해서 변형 상태를 조사하였다. 그리고 FEM 시뮬레이션을 통해 압연시 발생하는 변형 상태를 모사 하였다.

1. 고려대학교 신소재공학부

2. 한국생산기술연구원 나노소재팀

허무영: 고려대학교, myhuh@korea.ac.kr

2. 실험 방법

$\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 조성을 갖는 아몰퍼스 합금 분말은 고정정 분위기 하에서 고압 Ar 분무법에 의해 제조되었다[7]. 제조된 분말 중 $90\mu\text{m}$ 이하의 직경을 갖는 아몰퍼스 분말을 선별하여 사용하였다. 분말 압연을 위하여 두께 3mm, 내부치수 $50\times 70\times 30\text{ mm}$ 를 갖는 구리 Can 을 사용하였다. 아몰퍼스 분말을 can 에 넣은 후 공기와 수분을 진공펌프를 이용하여 제거하고 밀폐시킨다. 압연기를 이용하여 아몰퍼스 분말을 pre-compaction 한다. pre-compaction 하는 동안에 can 의 두께는 30mm 에서 22mm 로 감소하였다. 구리 can 을 730K 의 압연 온도로 승온 시킨 후 2.2mm 최종 두께까지 3 번에 걸쳐 압연한다. 압연롤의 직경은 200mm 이고 롤 속도는 2 rad/s 이다. 압연하는 동안에 시편의 온도 하강을 최소한으로 하기 위해 롤의 온도를 500K 로 유지하였다.

압연된 시편의 구조적 분석은 XRD(X-ray diffractometry)을 이용하여 관찰 하였고 열적 특성은 DSC(Differential scanning calorimetry)를 이용하여 관찰하였다. 압연된 벌크 아몰퍼스 판재의 강도는 상온에서 $6\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ 의 변형률로 일축 압축을 행하여 얻어졌다. 시편의 변형은 주사전자 현미경(SEM)과 광학 현미경(OM)을 통해 관찰 하였다.

압연하는 동안에 소결과 변형 상태는 압연된 시편의 두께층에 강하게 의존한다. 압연하는 동안에 변형 상태의 분포를 알아 보기 위해서 간단한 유한요소해석(FEM)을 적용하였다. FEM 계산은 외부 can 을 무시하고 롤과 시편 사이의 마찰력은 Coulomb's friction law 을 이용하여 $\mu = 0.3$ 를 주었다.

3. 결과 및 고찰

이 실험에 사용한 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 벌크 아몰퍼스 합금은 유리전이온도와 결정화 온도가 각각 712K 와 773K 이다[7]. 이 합금의 TTT(Time-temperature-transformation) 곡선을 보면 벌크 아몰퍼스의 결정화를 위한 시간은 730K 일 때 약 150s 이다. 따라서 730K 에서 압연하는 동안 결정화를 피하기 위해서는 공정 시간을 150s 이하로 해야 한다. 1.5K/s 의 승온 속도로 유리전이 온도($T_g=712\text{K}$)에서 압연 온도(730K)까지 승온 하는데 걸리는 시간은 약 12s 가 소요되고 압연 까지 걸리는 시간은

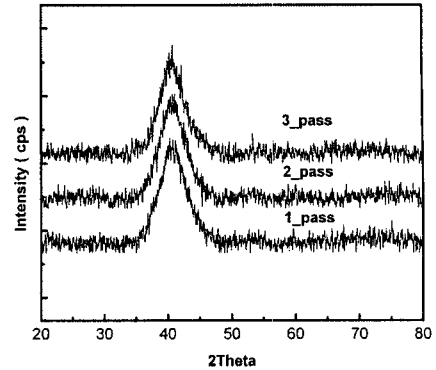


Fig. 1 Variations of XRD patterns with increasing number of rolling passes.

약 6 초 정도 소요된다. 게다가 압연은 500K 의 롤에서 실시하였고 시편의 빠른 냉각을 막기 위해 압연 롤의 속도를 2 rad/s 로 하였다. 이러한 모든 공정은 벌크 아몰퍼스 판재 제조시 결정화를 막기 위한 공정이다.

그림 1 은 압연 횟수가 증가함에 따른 XRD 결과를 보여준다. 모든 XRD pattern 은 이 아몰퍼스 합금 구조의 전형적인 특징인 33 에서 47° 까지 broad halo peak 이 나타난다. 이러한 결과는 3 번 압연한 후에도 결정화와 같은 상변화가 없이 아몰퍼스 상을 유지함을 알 수 있다.

Table 1 Variations of the thickness and thickness strain after rolling passes.

	Initial state	First pass	Second pass	Third pass
Thickness of total sample	22 mm	6.5 mm	3.3 mm	2.2 mm
Thickness of Cu sheet	3 mm	1.3 mm	0.7 mm	0.5 mm
Thickness strain of Cu sheet	-	0.56	0.46	0.29
Thickness of amorphous sheet	16 mm	3.5 mm	1.7 mm	1.2 mm
Thickness strain of amorphous sheet	-	0.78	0.51	0.30

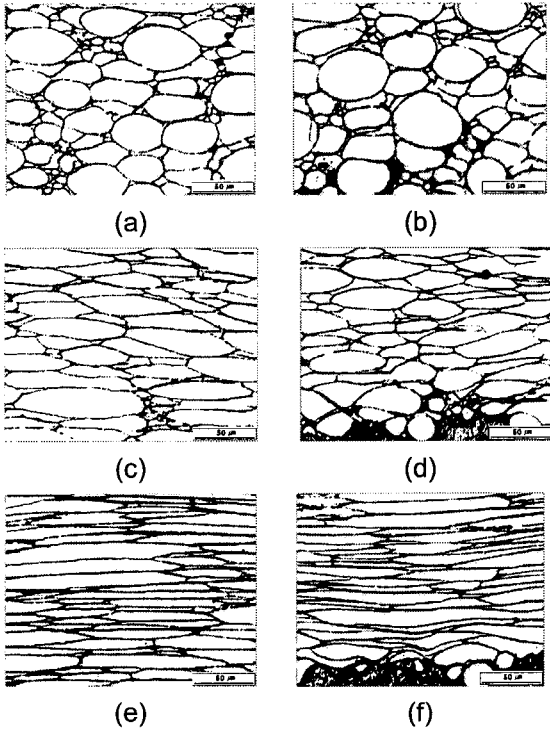


Fig. 2 Microstructures observed from (a) center layer and (b) surface layer after the first pass, (c) center layer and (d) surface layer after the second pass, (e) center layer and (f) surface layer after the third pass.

압연 후 벌크 아몰퍼스 분말의 모양 변화를 관찰함으로써 압연된 판재의 변형 상태를 알 수 있다. 그림 2 는 광학 현미경을 이용하여 압연 후 TD(Transverse direction)를 관찰한 사진이다. 벌크 아몰퍼스 분말의 압연하는 동안 미세조직의 변화는 두께층에 강하게 의존함을 알 수 있다.

첫번째 압연 후 구리 can 내의 아몰퍼스 분말은 주로 고상 소결이 일어난다. 첫번째 압연 후 벌크 아몰퍼스 분말은 거의 변형되지 않는다. 그리고 바깥쪽 구리 판과 접촉하는 표면층에는 약간의 기공들이 존재한다. 반면, 중앙층에서는 거의 완벽하게 소결이 일어난다. 그림 2(c)를 보면, 두번째 압연 후에는 표면층까지 거의 기공이 없이 완벽하게 소결이 일어남을 알 수 있다. 표면층에도 벌크 아몰퍼스 분말들이 730K 에서 온간 압연하는 동안 고체 상태인 바깥 구리와 완벽하게 붙게 되고 분말들이 구리 can 안쪽으로 파고들어간다. 3 번째 압연 후 시편은 기공이 없고 전체 두께층에

벌크 아몰퍼스 분말들이 균일하게 변형이 되었다. 압연하는 동안 아몰퍼스 판재와 외부 구리 can 의 두께 변형은 각각의 두께 변화를 측정함으로써 평가된다. 압연 횟수가 증가함에 따라 아몰퍼스 판재와 외부 구리의 두께 변형은 표. 1 에 나타내었다. 첫번째 압연하는 동안 벌크 아몰퍼스 두께 변형(ϵ_{BA})은 구리의 두께 변형(ϵ_{Cu}) 보다 크다. 이것은 아몰퍼스 분말이 크게 치밀화 되었음을 알 수 있다. 2 번째 압연 후에는 벌크 아몰퍼스 두께 변형(ϵ_{BA})이 구리의 두께 변형(ϵ_{Cu}) 보다 약간 크게 되는데 여기서는 아몰퍼스 분말들이 더욱더 치밀화가 일어난다. 3 번째 압연 하는 동안에는 외부 구리와 아몰퍼스 분말들이 거의 같은 변형을 하게 된다. 따라서 아몰퍼스 판은 3 번째 압연에 의해 외부 구리층과 균일하게 변형함을 알 수 있다.

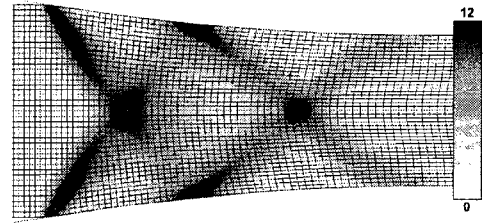


Fig. 3 Distribution of the tensile strain rate in the rolling direction.

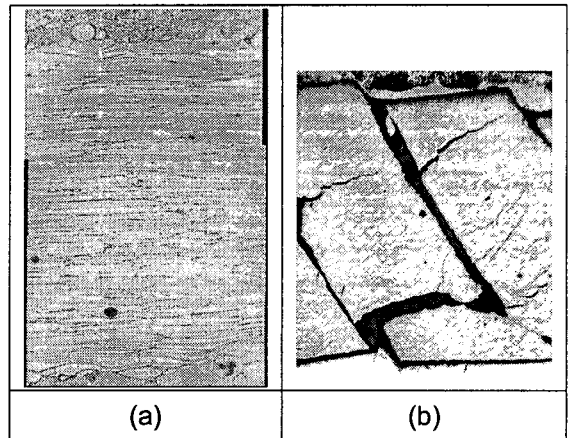


Fig. 4 Transverse sections of samples rolled (a) with and (b) without copper can.

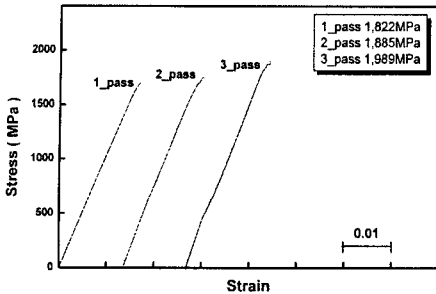


Fig. 5. Compressive stress strain curves.

과냉각 액체 구간에서도 변형율이 빠르게되면, 불균일한 변형에 의해 벌크 아몰퍼스 재료는 결정화가 발생하여 파괴가 일어난다[7]. 그러나 외부 구리 can 이 있는 벌크 아몰퍼스 압연에서는 균일 변형이 일어나고 결정화가 일어나지 않았다. 이러한 현상을 명확하게 이해하기 위해 FEM 시뮬레이션을 행하여 그림 3 의 압연방향에 따른 인장 변형률의 분포 결과를 얻었다. FEM 시뮬레이션을 위해 3 번째 압연하는 동안의 치수변화 (1.7→1.2mm)를 사용하였다. 압연 방향에 롤 사이에서 발생하는 인장 변형률(ϵ_{RD})의 분포는 매우 불균일 하게 발생하게 된다. ϵ_{RD} 의 변화는 압연률과 접촉한 표면에서 처음 생성되어 변형률의 구배가 시편의 두께를 통해서 전파됨에 따라 표면에서 압연재의 중앙층으로 전파되어간다.

압연 방향에서 두께 층에 따른 ϵ_{RD} 구배는 압연하는 동안 시편에 크랙을 유발한다. 그러나 연질의 구리로 둘러싸인 아몰퍼스 판재에서는 파괴나 크랙없이 1,2mm 까지 성공적으로 압연이 된다. 이러한 결과를 명확히 알기 위해 2 번째 압연된 시편의 외부 can 을 제거하고 3 번째 압연을 행하였다. 그림 4 는 3 번 압연된 시편의 TD 면을 보여 준다. 연질의 구리로 둘러싸인 벌크 아몰퍼스 판재는 아몰퍼스 분말들이 균이하게 변형된 반면 구리로 둘러싸여있지 않은 시편은 크랙이 생성되어 파괴가 발생했음을 알 수 있다. 크랙은 2 가지 형태로 생성된다. 아몰퍼스 분말 내부를 통해 전파된 압연 방향에 65° 방향으로 생성된 크랙과 아몰퍼스 분말 표면층을 따라 발생하는 크랙이다. 따라서 아몰퍼스 표면과 구리 can 의 강한 결합에 의해 구리 caning 된 시편에서는 크랙의 생성을 방지한다.

그림 5 는 압연 횟수에 따른 상온에서의 응력 변형 곡선이다. 압연하는 동안에 아몰퍼스 분말 표면의 산화막이 깨지게 되어 분말들의 강한 소결 결합에 의해 압연 횟수가 증가 함에 따라 강도가 증가 하게 된다.

4. 결론

다단 압연시 동계 벌크 아몰퍼스 판재의 소결과 변형거동을 시편의 치수 변화, 미세조직 관찰 그리고 FEM 시뮬레이션에 의해서 변형 상태를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 다단 온간 압연을 통해 성공적으로 벌크 아몰퍼스 판재를 제조하였다.

(2) 첫번째 압연에서는 분말의 소결이 일어나고 두번째와 세번째 압연에서는 분말의 치밀화와 변형이 일어난다.

(3) FEM 시뮬레이션결과 압연 방향에 인장 변형률의 구배가 발생하여 압연하는 동안 크랙이 발생하지만 구리 can 에 둘러싸인 시편에서는 아몰퍼스 표면과 구리의 강한 결합에 의해 크랙이 발생하지 않는다.

(4) 압연 횟수가 증가 함에 따라 강도가 증가 하게 된다.

후 기

본 연구는 산업자원부 차세대신기술개발사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Inoue, H.M. Kimura, K. Sasamori, T. Masumoto, T. Mater Trans JIM 35 (1994) 85.
- [2] C.C. Hays, C.P. Kim, W.L. Johnson, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 2901-2904.
- [3] H. Kato, Y. Kawamura, A. Inoue, T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A226-228 (1997) 458-462.
- [4] D.J. Sordelet, E. Rozhkova, P. Huang, M. Calvo-Dahlborg, J. Mater. Res. 17 (2002) 186-198.
- [5] X. Xiao, S.S. Fang, Q. Wang, G.M. Wang, Q. Hua, Y.D. Dong, Mater. Lett. 58 (2004) 2357-2360.
- [6] H.J. Kim, J.K. Lee, S.Y. Shin, H.G. Jeong, D.H. Kim, J.C. Bae, Intermetallics. 12 (2004) 1109-1113.
- [7] J. Lu, G. Ravichandran, W.L. Johnson, Acta. Mater. 51 (2003) 3429-3443.