

## Cu 계 비정질 입자의 가압 성형

강은영<sup>1,2</sup>, 정영훈<sup>1</sup>, 박종우<sup>1,#</sup>, 유호근<sup>1,3</sup>

### Consolidation of Cu-based amorphous particles

E. Y. Kang, Y. H. Chung, J. W. Park, H. G. Yoo

(Received Month Day, Year)

#### Abstract

Packing characteristics of amorphous alloy particles were investigated by scanning electron microscopy, compositional analysis, micro-hardness test and finite element method (FEM). Electroless Ni-plating was made on the surface of the Cu-based amorphous particles before consolidation in ambient atmosphere at an intermediate region of glass transition and crystallization temperatures ( $T_g$  and  $T_x$ ). Some parts of the Ni-layer in the interfaces of the consolidated particles disappeared, while some of them still remained without appreciable change in compositions. No cracks or fractures were found in the particles, which may occur at low temperatures below or near  $T_g$  as anticipated by the FEM analysis. Crystallization and change in hardness were not observed after consolidation.

**Key Words** : Cu-based amorphous alloy, Warm consolidation behavior, Electroless Ni coating, FEM analysis

#### 1. 서 론

비정질합금은 초고강도와 저탄성계수, 고내식성 등 특이한 물성으로 인해 최근 많은 주목을 받고 있다. 그러나 대부분의 비정질합금은 비정질 형성 능이 낮아서 대형의 소재로 만들기 위해서는 일단 리본이나 선재, 입자 형태의 비정질로 만든 다음 가압성형하는 방법이 사용되고 있다. 보통 높은 충진율을 얻기 위해서는 고온에서 가압성형하는 것이 유리하지만 고온에서는 산화방지를 위한 대책이 필요하고, 더구나 비정질합금은  $T_g$  (유리천이온도) 이상의 온도에서  $T_x$  (결정화온도)에 가까워지면 결정화가 빠르게 진행되어 비정질 고유의 특성이 사라지기 때문에 기술적으로 성형에 많은 어려움이 있다.

본 연구에서는 우선 유한요소법(FEM)으로 비정

질 합금의 성형특성을 조사한 다음, 열간성형법으로  $\Delta T$  ( $T_x - T_g$ ) 구간이 좁은 Cu 계 비정질합금 입자의 벌크화를 시도하였다. 이 때 산화방지를 위하여 진공이나 불활성기체를 사용하는 기존의 방식 대신 비정질 입자에 얇은 내산화 코팅층을 입히고, 대기 중에서 가열하여 성형하는 새로운 기술을 사용하였다.

문헌에 따르면 결정질 Cu 계 합금 분말은 무전해 도금법으로 내산화 Ni 코팅 분말의 제조 및 코팅두께 조절이 가능하다 [1-3]. 본 연구에서는 코팅층 제어가 손쉬운 상용 무전해 Ni 도금액을 사용하여 Cu 계 비정질 입자에 Ni 을 코팅하고, 코팅층이 비정질재의 대기 중 성형에 미치는 영향을 분석하였다. 비정질 합금의 내산화 코팅과 대기 중 성형기술은 기존의 진공 성형기술에 비해 벌크 비정질 제조의 경제성을 크게 높일 수 있어서 다양한 활용이 기대된다.

1. 한국과학기술연구원 신금속재료연구센터

2. 연세대학교 금속공학과

3. 국립서울산업대학교, 신소재공학과

# 교신저자, jwpark@kist.re.kr

## 2. 실험방법

### 2.1 FEM 성형해석

성형해석은 평면변형상태에서 가공경화가 없는 이상적인 탄소성변형 조건을 가정하고, 단일 입자에 300 N의 집중하중과 2.5 GPa의 분포하중이 가해지는 모델과 여러 개의 입자를 압축성형하는 모델을 설정하였다. 성형해석 도구는 비선형 거동과 동적해석에 적합한 ABAQUS-Explicit를 사용하였다. 연구에 사용된 Cu 계 비정질 합금의 물성은 아직 알려져 있지 않으므로 본 해석에서는 비정질 합금 중 가장 잘 알려진 Vitroley 1 합금의 물성치인 [4] Poisson 비 0.36, 영률 96 GPa, 항복강도 1.9 GPa를 사용하였다.

### 2.2 벌크화 성형실험 및 분석

성형실험에는 직경과 길이가 2 mm인 Cu-30Zr-10Ti (무계%) 비정질 합금입자를 사용했다. 비정질 입자는 기계적 연마와 산세 및 활성화 처리를 한 후, 80~90°C에서 5분간 무전해 도금하여 1 μm 내외의 균일한 Ni 코팅층을 입혔다. 벌크화 성형은 내경 6.5 mm의 금형(Fig. 1)에 도금된 비정질 합금입자를 채워서 열간성형시험기 (Thermecmaster-Z)로 실험하였다. 벌크화 성형온도는 DSC 실험으로 측정된  $T_g$  (456°C)와  $T_x$  (478°C)를 바탕으로 472°C로 정했다.

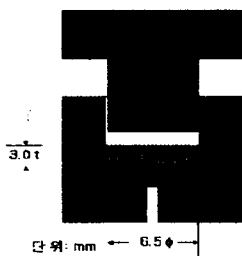


Fig. 1 Cross section of experimental die set

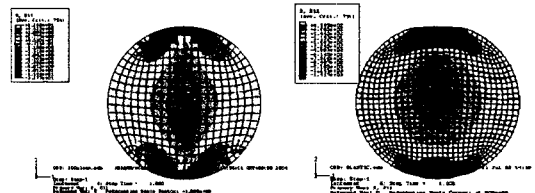
벌크화 성형은 전 과정을 대기중에서 실험했으며, 시료는 2°C/sec의 가열속도로 472°C까지 가열한 후 180 초간 유지하여 온도를 균일하게 하였다. 시료 성형은 0.3/sec의 속도로 최대 50 kN까지 가압했으며, 가압성형 후 시료를 질소가스로 강제 냉각시켰다. X-선 회절실험으로 벌크화 성형 전후의 상변화 여부를 확인하였고, 광학현미경과 SEM 및 EDAX 분석장치를 사용하여 비정질 입자 융합계면과 그 주변의 조직과 성분변화를 분석하였

다. 또한, micro-Vickers 경도시험으로 융합계면 주변의 경도변화를 조사하였다.

## 3. 실험결과 및 검토

### 3.1. 응력분포 및 변형거동

Fig. 2는 상하로 힘이 가해질 때 평면상에서 그 수직방향 (그림에서 가로 방향) 성분의 응력분포를 구한 성형해석 결과이다. 그림에서 집중하중의 경우 상하 접촉점 바로 아래 부위에서 최대 인장응력이 나타나고, 분포하중의 경우에는 단면의 중심부에서 최대 인장응력이 나타난다. 이 결과는 입자가 취약한 경우 집중하중 상태에서는 압축점 바로 아래, 분포하중 상태에서는 입자 내부에서 파괴가 시작될 수 있음을 뜻한다.



(a) under concentrated force, (b) under distributed force

Fig. 2 Distribution of  $\sigma_1$

Fig. 3은 다수의 입자가 압축될 때 발생하는 Mises 유효응력의 분포이다. 입자끼리의 접촉상태와 형상을 보면, 압축 시작단계는 입자들이 점접촉 상태에 있고, 이후 압축이 진행됨에 따라 접촉면적이 점차 증가한다. 최대 유효응력은 입자끼리, 또는 입자가 금형벽과 맞닿는 부위에 나타난다. 따라서 항복과 소성변형은 이러한 부위에서 시작되어 점차 내부로 확산되는 것을 알 수 있다.

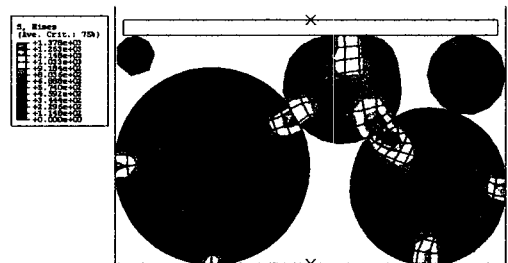


Fig. 3. Distribution of Mises stress

### 3.2. 벌크화 성형 특성

Fig. 4 는 비정질 벌크화 성형 시 가해진 flow stress 의 변화를 보여준다. 실험조건에서 Cu 계 비정질 합금의 성형응력은 약 800 MPa 이며, 이후 나타난 응력의 급상승은 비정질 입자의 변형이 거의 완료된 상황에서 과도한 압축이 가해져 일어난 결과로 해석된다.

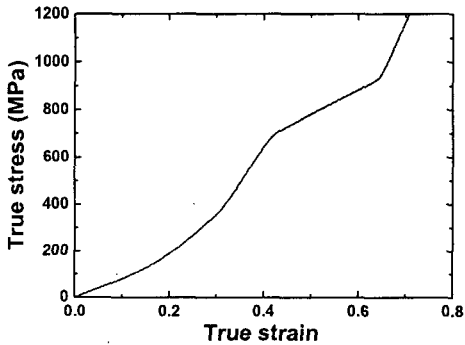


Fig. 4 Change in flow stress during consolidation

Fig. 5 는 Ni 코팅한 비정질 입자의 대기 중 결합성을 보기 위하여 벌크 성형재의 외관과 입자 계면을 조사한 조직 사진이다. 이 그림에서 압축 성형으로 세 개의 비정질 입자가 잔류 기공 없이 서로 결합되어 있다. 그러나 세 입자 사이의 계면에는 아직도 Ni 코팅층이 소멸되지 않고 상당 부분 남아 있다.

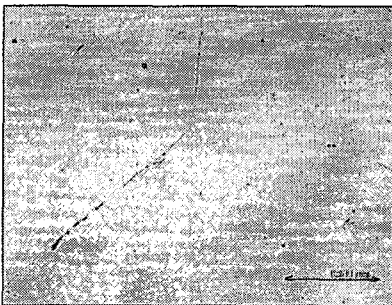


Fig. 5 Trace of interface of consolidated particles

Fig. 6 은 벌크 성형재의 다른 입자 계면부를 조사한 조직 사진이다. 여기서도 비정질 입자 간의 일부 계면에는 아직도 Ni 코팅층이 잔류해 있다. 또한, 일부 입자 간에는 불완전한 압축으로 빈 공간이 형성되어 있다. 그러나 일부 잔류한 Ni 코팅

층 사이에는 계면 흔적을 찾기 어려울 정도로 Ni 코팅층이 소멸되어 입자간에 결합이 잘 된 부분도 있다.

보통 비정질 합금은  $T_g$  부근이나 그 이하의 온도에서 연성이 매우 낮아 성형이 어렵다. 본 연구에서는 앞서의 FEM 성형해석에서 이러한 경우에 과도한 응력이 가해지면 비정질 입자 중심부나 가압점 부근에서 파괴가 시작될 수도 있다는 예측과는 달리 실제 성형입자의 내부에서는 어떠한 파괴 흔적도 발견되지 않았다. 이는  $T_g \sim T_x$  의 중간 온도에서 성형한 본 실험이 충분한 성형성을 갖는 조건임을 반증한다.

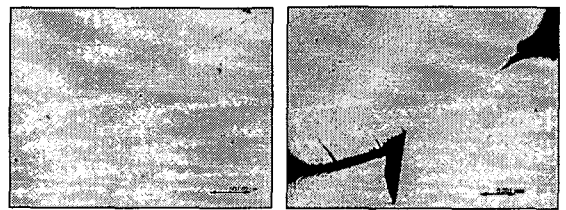


Fig. 6 Consolidation without trace of interface in some areas

Table 1 은 벌크화 성형재의 입자내부와 도금층 주변의 경도값을 측정된 결과다. 원소재에 비하여 도금층 주변의 경도는 다소 낮아졌으나 입자내부는 경도값에 큰 차이를 보이지 않았다. 이 결과는 벌크화 성형으로 비정질의 결정화나 기타 상변태가 거의 일어나지 않았음을 의미하며, 특히 입자간의 결합이 일어난 도금층 주변에서도 경도값은 크게 하락하지 않아서 벌크화 성형에 따른 재질열화는 아주 적음을 보여주고 있다.

Table 1 비정질 벌크화 성형재의 경도 시험결과

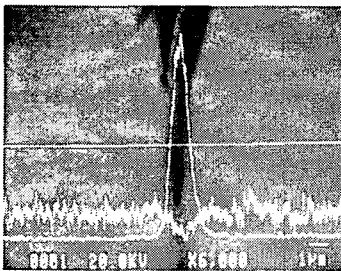
원소재	도금층	입자내부
513±32	499±15	527±15

### 3.3 결합계면의 화학성분 분포

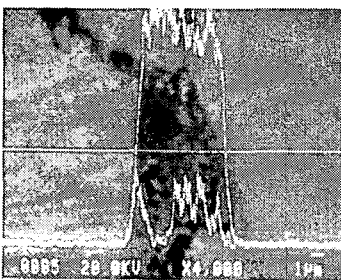
Ni 코팅한 Cu 계 비정질 입자를 SEM-EDAX 분석한 결과, Ni 도금층과 비정질 입자 사이에는 중간층이 형성되어 있었다. 이러한 중간층에는 Cu 와 Zr 및 Ti 함량이 모재보다 훨씬 낮으며, Ni 과 P 의 함량이 높게 나타났다. 특히 중간층에서는 O 가 거의 검출되지 않아서 이 중간층은 표면에 잔류한 산화물 층이 아님을 알 수 있었다. 또한

중간층은 화학연마 조건에 따라 두께가 민감하게 변하며, Ti 과 Zr 성분이 특히 낮아지고, 상당량의 Ni 성분이 검출되어 화학연마와 도금과정에서 Ti 과 Zr 이 선택적으로 용해 이탈되고, 도금 원소인 Ni 과 합금 성분 사이에 상호 이온교환이 일어나면서 형성된 층으로 판단되었다.

Fig. 7 은 Cu 계 비정질 합금을 성형한 후, 입자 계면 주변의 성분변화를 SEM-EDAX 로 분석한 결과다. 결합계면 주변에서는 Ni 성분의 증가와 함께 Ti 성분이 모재보다 감소한 것이 관찰되었으며, 일부 두꺼운 계면에서는 Ni 과 미량의 Pd 성분이 함께 검출되었다. 이와 같이 Ti 함량이 줄어든 것은 도금 전처리와 Ni 도금과정에서 발생한 현상이며, 성형 후에도 Ni 도금층의 화학성분은 성형 전과 비슷한 경향을 보였다.



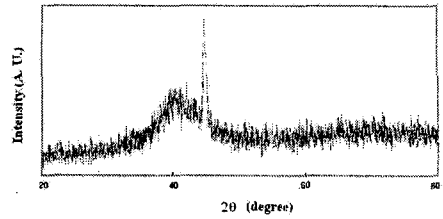
(a) EDAX analysis of thin interface  
(high peak : Ni, low peak : Ti)



(b) EDAX analysis of thick interface  
(high peak : Ni, low peak : Pd)

**Fig. 7. Compositional change across interfaces of consolidated particles**

Fig. 8 은 비정질 성형재의 XRD 분석 결과이다. 여기서 비정질 합금 고유의 넓은 peak 과 함께 도금층에서 나온 Ni (111) peak 만이 발견되어 벌크화 성형 시 비정질의 결정화는 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다.



**Fig. 8 X-ray analysis of consolidated sample**

#### 4. 결론

Cu 계 비정질 합금의 대기 중 벌크화 성형에 대한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Cu 계 비정질 입자는 Ni 코팅한 다음 Tg-Tx 사이의 중간온도와 대기 상태에서 가압 성형하여 벌크 형태로의 성형이 가능하였다.

(2) 성형재는 성형 완료 후에도 결정화 없이 비정질 상태가 유지되었으며, 원재료와 유사한 Hv 512 내외의 높은 경도값을 보였다.

(3) Ni 코팅층은 벌크화 성형 후에도 일부 잔류하지만 상당 부분은 소멸되었으며, 잔류부의 화학 성분은 성형전과 유사하였다.

#### 후 기

본 연구는 한국과학기술연구원의 기관고유사업 과제 (2E18470)의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] X. Xu, X. Lou, H. Zhuang, W. Li, B. Zhang, 2003, Electroless silver coating on fine copper powder and its effects on oxidation resistance. *Materials Letters*, Vol. 4462, pp. 1~5.
- [2] Renata Orinakova, 2002, The influence of iron powder microstructure on its electrolytical coating with nickel, *Surface & Coating Technology*, Vol. 162, pp. 54~60.
- [3] E. Takeshima, K. Takatsu, Y. Kojima, T. Fujii, 1990, Electroplating of fine particles with metal, U.S. Patent 4, 954, 235.
- [4] J. Lu, G. Ravichandran, W. L. Johnson, 2003, Deformation behavior of the ZrTiCuNiBe bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures, *Acta Mat.*, Vol. 51, pp. 3429~3443.