고압비틀림 공정을 이용한 구리 분말의 치밀화

이동준 · 윤은유 · 강수영^a · 이정환^b · 김형섭*

포항공과대학교 신소재공학과, ^a인하공업전문대학 금속재료과, ^b재료연구소

Densification of Copper Powders using High-pressure Torsion Process

Dong Jun Lee, Eun Yoo Yoon, Soo Young Kang^a,
Jung Hwan Lee^b and Hyoung Seop Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science
and Technology(POSTECH), Pohang, 790-784, Korea

^aDepartment of Metallurgical & Material Engineering, Inha Technical College, Incheon 402-752, Korea

^bKorea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon 641-831, Korea

(Received July 1, 2012; Revised July 13, 2012; Accepted July 23, 2012)

Abstract In this study, electrolytic copper powders were consolidated by high-pressure torsion process (HPT) which is the most effective process to produce bulk ultrafine grained and nanocrystalline metallic materials among various severe plastic deformation processes. The bulk samples were manufactured by the HPT process at 2.5 GPa and 1/2, 1 and 10 turns. After 10 turns, full densification was achieved by high pressure with shear deformation and ultrafine grained structure (average grain size of 677 nm) was observed by electron backscatter diffraction and a scanning transmission electron microscope.

Keywords: High-pressure torsion, Copper powder, Consolidation

1. 서 론

강소성(Severe Plastic Deformation: SPD) 공정은 재료에 극심한 변형을 주어 결정립 크기를 초미세립(ultrafine grain) 또는 나노결정립(nanocrystalline)을 만드는 방법이다. 강소성 공정을 통하여 제조된 재료는 높은 기계적 특성을 나타냄과 동시에 우수한 내식성 및 내마모 특성을 나타내기 때문에 전 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있다[1-5]. 고압비틀림(High-Pressure Torsion: HPT) 공정은 다른 강소성 공정에 비해 높은 변형량을 쉽게 부과할 수 있고, 높은 압력과 동시에 많은 전단변형을 가할 수 있으므로, 결정립 크기를 줄이는데 효과적인 공정이다[4].

그림 1은 고압비틀림 공정의 순서를 나타낸다. 먼저, 시편을 금형 사이에 넣고 높은 압력(수 GPa)을 가한 후, 이 압력을 유지한 채 상/하부 금형 중 하나를 회전시켜 재료에 비틀림 변형을 가한다. 수 GPa의 높은 압력을 가하게

되면 재료와 금형면이 밀착되어 미끄러짐이 발생하지 않게 되고, 금형이 회전할 때 시편 표면도 같은 회전 변형을 받게 된다. 이러한 원리로 인하여 재료의 부과되는 유효변형률(effective strain) ε 은 다음 식과 같이 정의된다[2,6].

$$\varepsilon = \frac{r\theta}{\sqrt{3}h} \quad (1)$$

여기서, r 은 시편 중심에서부터의 거리, θ 는 회전한 각도(radian), h 는 시편의 두께가 된다. 따라서, 일정한 회전변형을 시편에 가하였을 때, 시편의 변형량은 중심에서부터의 거리 r 에 비례하게 된다. 만약, 시편의 두께가 1 mm이고 반지름이 10 mm인 시편에 1 회전의 변형을 가하게 되면 $r=10$ mm에서의 유효변형률은 약 36 정도로 아주 높은 변형이 시편에 가해지게 된다.

이러한 높은 변형으로 인해 최근 벌크 금속[7-10]에서부터 비정질재료[11-13]에 이르기까지 많은 재료에 대하여 연구가 이루어지고 있다. 또한, 분말을 이용하여 고압비틀

*Corresponding Author : Hyoung Seop Kim, TEL: +82-54-279-2150, FAX: +82-54-279-2399, E-mail: hskim@postech.ac.kr

Fig. 1. Schematic illustration of the high-pressure torsion device.

림 공정을 수행할 경우 상온에서도 결정립의 성장을 억제하면서 높은 치밀화를 이룰 수 있는 저온소결의 한가지 방법으로도 많이 연구되고 있다[14-17].

본 연구에서는 순 구리 분말을 이용하여 고압비틀림 공정 수행함으로써, 초미세 결정립을 가지는 벌크 재료를 제조하고, 미세조직 분석과 경도시험을 통하여 재료의 특성을 파악하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 순 전해동분(electrolytic copper powder, $D_{50}=30\ \mu\text{m}$)을 이용하여 고압비틀림 공정을 수행하였다. 사용된 구리 분말의 형상을 주사전자현미경(SEM, 5410 JSM)으로 관찰하였다. 그리고 고압비틀림 공정을 시작하기 전, 지름이 20 mm인 디스크 형태로 선다짐(pre-compaction, 상대밀도: 70%)을 한 후, 그림 1과 같이 고압비틀림 장치의 금형 사이에 넣고 2.5 GPa의 압력을 가하였다. 이 압력을 유지한 상태에서 하부금형을 1/2, 1, 10 바퀴 회전하여 전단변형을 가하여, 지름이 20 mm이고 높이가 1 mm인 최종시편을 제조하였다.

이렇게 제조된 시편의 밀도를 측정하기 위하여 아르키메데스 원리를 이용하였고, 경도를 측정하기 위하여 비커

스 경도시험(Future-Tech FM-700)을 실시하였다. 경도시험은 시편의 윗면을 두께의 중심까지 연마한 후 반지름이 0 mm인 부분에서부터 반지름 방향에 따라 100 g의 하중으로, 10 초 동안 유지하면서 실시하였다. 또한 치밀화 및 미세구조를 분석하기 위하여 EBSD(Electron backscatter diffraction, Helios Nanolab)와 주사투과전자현미경(STEM, JEOL JEM-2100F with Cs correct)을 사용하였고, 분석한 위치는 디스크형 시편의 중심에서 반지름 방향으로 5 mm 떨어진 지점이다. EBSD 분석을 위하여 연마지와 다이아몬드 연마액을 이용하여 시편 표면을 거울면으로 만들고, 전해연마를 통하여 표면에 있을지 모를 스크래치와 잔류응력을 제거하여 시편을 준비하였다. TEM 측정을 위하여 시편의 두께를 100 μm 로 만든 후, 지름이 3 mm인 디스크 형태로 잘라내, 전해연마를 통하여 시편을 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 본 연구에 사용된 분말의 주사전자현미경 사진을 나타내는데, 전해동분의 전형적인 형상인 수지상(Dendritic) 구조를 나타냄을 알 수 있다. 이 분말을 이용하여 고압비틀림 공정을 수행하면 그림 2(b)와 같이 지름이 20 mm이고, 두께가 1 mm인 디스크 형태의 시편을 제조할 수 있다. 고압비틀림 공정은 식 1과 같이 시편의 중심에서부터 가장자리로 멀어질수록 변형량이 증가하고, 회전수가 늘어날수록 변형량이 증가하게 된다. 따라서 분말의 가공경화 및 치밀화 또한 시편 중심에서의 거리와 회전수가 증가할수록 증가하게 된다. 따라서, 그림 3의 경도시험 결과를 보면 시편 중심에서부터의 거리가 증가할수록, 회전수가 증가할수록 경도 값이 높아지는 것을 알 수 있다. 시편에 1/2 회전을 가하였을 때, 시편의 중심부에서는 약 140 Hv 정도의 경도 값을 보였고, 가장자리로 갈수록 높아져, 반지름이 8~9 mm인 부분에서는 약 160 Hv를 나타냈다. 회전수가 증가할수록 경도 값 또한 증가

Fig. 2. (a) SEM image of electrolytic copper powder. (b) Disk specimen processed by HPT.

Fig. 3. Vickers microhardness in the HPT processed Cu specimens.

하였으나, 10 회전 후에는 시편이 전체적으로 약 180 Hv 정도의 경도 값을 보였다. 또한, 아르키메데스의 원리를 이용하여 10회전의 공정을 수행한 시편에 대하여 밀도를 측정된 결과 상대밀도가 99%에 이르는 높은 값을 나타냈다. 이는 높은 압력(2.5 GPa)과 비틀림에 의하여 일반적인 압축에 의한 치밀화 보다 더욱 높은 치밀화를 이루었고, 분말과 분말 사이에 미끄러짐과 변형이 동시에 일어나 기공률이 더욱 감소된 것을 나타낸다. 이러한 높은 치밀화를 나타내는 경향은 앞선 연구를 통하여서도 보고된 바 있다[14-19].

분말을 이용하여 제조된 시편의 경우 경도에 미치는 영향은 크게 기공률과 결정립 크기라 할 수 있는데, 본 연구에서 제조된 시편은 상대밀도가 99%이므로 시편의 중심이나 가장자리 모두 치밀화가 이루어 졌음을 알 수 있다. 따라서 경도값에 대한 기공의 영향은 무시할 수 있다. 따라서, 경도 분포의 균일성은 미세조직의 균일성을 나타낸

다. 본 연구에서 경도 분포가 10 회전 후 시편의 중심부에서부터 가장자리까지 균일해 진 것은(그림 3), 많은 회전 변형이 디스크에 가해져 미세조직이 전체적으로 균일한 정상상태에 도달하였기 때문이라 할 수 있다.

2.5 GPa의 압력을 가한 후 10 회전을 한 시편에서, 중심으로부터 5 mm 떨어진 지점에 대하여 EBSD와 주사투과 전자현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 그림 4는 EBSD를 통하여 측정된 결과이다. 고압비틀림 공정을 통하여 시편에 10회전을 가하게 되면, 시편이 받는 유효변형률은 식 1에 따라 반지름이 5 mm인 부분에서 약 180에 이르게 된다. 이는 아주 극심한 변형을 받았다는 것을 의미하고, 미세조직의 동적 재결정이 충분히 일어난 후라 생각할 수 있다. 따라서, 그림 4(a)의 역극점도(Inverse pole figure)사진에서 보이는 바와 같이 결정립이 무작위 방향성을 가지는 것을 알 수 있다. 이 결과에서 평균 결정립 크기는 677 nm로 측정되었고, 그림 4(b)를 보면 알 수 있듯이, 결정립 방위각 분포(Misorientation angle distribution)의 대부분이 고경계각(High angle grain boundaries, misorientation angle $>15^\circ$)을 나타내는 푸른색 선으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다. 이는 분말이 소성변형을 충분히 받아 높은 치밀화를 이루고, 초미세 결정화가 이루어 졌음을 나타낸다.

그림 5의(a), (b)는 주사투과전자현미경으로 측정된 결과의 명시야상과 암시야상의 사진이다. 주사투과전자현미경으로 관찰할 경우 구리 분말을 이용하여 고압비틀림 공정을 수행했을 시 발견되는 구리 산화물을 관찰할 수 있는데[16], 본 시편에서는 산화물이 거의 관찰할 수 없었다. 또한, EBSD로 측정할 수 없는 작은 결정립(100 nm)도 관

Fig. 4. EBSD results for HPT processed specimen with 10 turns at 5 mm from the center of the disk. (a) The inverse pole figure of the crystal orientation map and (b) misorientation angle distribution.

Fig. 5. (a) Bright and (b) dark field STEM images of the specimen with 10 turns at 5 mm from the center of the disk.

찰되었으며, 분말들이 충분히 결합하여 높은 치밀화를 이루고 있음을 알 수 있다. 이 결과를 바탕으로 결정립의 크기를 측정해본 결과 100~800 nm의 결정립 크기가 측정되었다. 이 크기는 비교적 대면적으로 측정된 EBSD 결과로부터 도출한 평균 결정립 크기인 677 nm와 비교하였을 때 유사한 값이라 할 수 있다.

일반적인 분말의 성형공정은 압축, 소결로 이어지므로 높은 온도에서 시편을 제조하게 되지만, 고압비틀림 공정을 통하여 시편을 제조할 시 이는 낮은 온도(상온)에서 결정립의 성장을 억제하면서 벌크 재료의 제조가 가능하다. 이러한 고압비틀림 공정의 장점을 활용하여, 나노 분말 등을 이용하여 시편을 제조하게 된다면, 더욱 미세한 결정립을 가지는 벌크 시편의 제조가 가능해 질 것이라 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전해동분을 이용하여 고압비틀림 공정을 수행하여 분말의 치밀화 거동을 분석하였다. 높은 압력과 전단변형을 동시에 가하는 공정인 고압비틀림 공정을 2.5 GPa의 압력을 가한 상태에서 10회전을 주어 전단변형을 가한 결과, 분말의 상대밀도는 99%로 완전한 치밀화를 이루었으며, 경도가 180 Hv로 높은 값을 가졌으며, 평균 결정립 크기는 677 nm로 초미세 결정립을 가지는 시편을 제조할 수 있었다. 고압비틀림 공정을 통하면, 상온에서 분말재료를 치밀화시킬 수 있고, 동시에 초미세/나노 결정립을 가지는 벌크재료의 제조를 가능하게 한다.

감사의 글

이 연구는 협동연구사업(반도체/디스플레이 제조용 고

기능 Susceptor 부품을 위한 공통제조 기반기술 개발)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] R. Valiev: Nat. Mater., **3** (2004) 511.
- [2] R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev and I. V. Alexandrov: Prog. Mater. Sci., **45** (2000) 103.
- [3] R. Z. Valiev and T. G. Langdon: Prog. Mater. Sci., **51** (2006) 881.
- [4] A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon: Prog. Mater. Sci., **53** (2008) 893.
- [5] C. T. Wang, N. Gao, M. G. Gee, R. J. K. Wood and T. G. Langdon: Wear, **280-281** (2012) 28.
- [6] R. Z. Valiev, Y. V. Ivanisenko, E. F. Rauch and B. Baudelet: Acta Mater., **44** (1996) 4705.
- [7] Y. Song, E. Y. Yoon, D. J. Lee, J. H. Lee and H. S. Kim: Mater. Sci. Eng. A, **528** (2011) 4840.
- [8] D. J. Lee, E. Y. Yoon, L. J. Park and H. S. Kim: Scripta Mater., **67** (2012) 384.
- [9] A. P. Zhilyaev, G. V. Nurislamova, B. K. Kim, M. D. Bar, J. A. Szpunar and T. G. Langdon: Acta Mater., **51** (2003) 753.
- [10] A. P. Zhilyaev, K. Oh-ishi, T. G. Langdon and T. R. McNelley: Mater. Sci. Eng. A, **410-411** (2005) 277.
- [11] Rvsz, E. Schafner and Z. Kovcs: Appl. Phys. Lett., **92** (2008) 011910.
- [12] Y. F. Sun, H. Fujii, N. Tsuji, Y. Todaka and M. Umemoto: J. Alloys Compd., **492** (2010) 149.
- [13] A. Rvsz, . Kis-Tth, L. K. Varga, E. Schafner, I. Bakonyi and T. Spassov: Int. J. Hydrogen Energy, **37** (2012) 5769.
- [14] E. Y. Yoon, H. J. Chae, T.-S. Kim, C. S. Lee and H. S. Kim: J. Kor. Powd. Met. Inst., **17** (2010) 190 (Korean).
- [15] S.-H. Joo, S. C. Yoon, C. S. Lee and H. S. Kim: J. Kor. Powd. Met. Inst., **17** (2010) 52 (Korean).

- [16] E. Y. Yoon, D. J. Lee, D. H. Ahn, E. S. Lee and H. S. Kim: J. Mater. Sci., (2012) In Press.
- [17] E. Y. Yoon, D. J. Lee, H. N. Kim, H.-S. Kang, E. S. Lee and H. S. Kim: J. Kor. Powd. Met. Inst., **18** (2011) 411 (*Korean*).
- [18] E. Y. Yoon, D. J. Lee, T.-S. Kim and H. S. Kim: J. Kor. Powd. Met. Inst., **19** (2012) 204 (*Korean*).
- [19] I. V. Alexandrov, K. Zhang, A. R. Kilmametov, K. Lu and R. Z. Valiev: Mater. Sci. Eng. A, **234-236** (1997) 331.