저온 분사 공정으로 제조된 초고강도 Cu 벌크 소재의 인장 및 압축 변형 거동

김영균 · 이기안*

인하대학교 신소재공학과

Tensile and Compressive Deformation Behaviors of High-Strength Cu Bulk Material Manufactured by Cold Spray

Young-Kyun Kim and Kee-Ahn Lee*

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea

Abstract: In this study, high-strength pure Cu bulk material was manufactured using a cold spray additive manufacturing process, and its microstructure, tensile and compressive deformation behaviors were investigated and compared. The cold spray additive manufactured Cu bulk material showed a heterogeneous grain structure consisting of fine-grains and coarse-grains, and only α -Cu single phase was identified. The cold spray Cu exhibited yield strengths of ~ 415 MPa in tensile- and compression tests, indicating that it had similar mechanical properties in different deformation modes. The yield strength values were similar to that of Cu manufactured by equal channel angular pressing (ECAP), a severe plastic deformation (SPD) method which enables ultra-high strength. Concerning tensile characteristics, the cold sprayed Cu exhibited partial plastic deformation that has not been reported to date. In addition, some nano-sized dimples, suggesting metallurgical bonding, were also found in the fracture surface. Regarding compression characteristics, the strain softening phenomenon, which is not a general tendency in room temperature deformation, appeared. This unique softening behavior was attributed to dynamic recovery and dynamic recrystallization during compression testing. Based on the above results, we discuss the tensile/compressive deformation behavior of the cold spray Cu bulk material, and predict compressive deformation behavior considering the constitutive equation.

(Received August 26, 2020; Accepted September 9, 2020)

Keywords: cold spray, pure cu, compression, tensile, high-strength, deformation behavior, constitutive model

1. 서 론

Cold spray 공정이란 1-50 μm 크기의 금속 분말을 낮은 온도에서 약 300-1200 m/s의 초음속으로 가속시켜 모재와 충돌시키고, 이에 수반되는 소성 변형을 이용하여 빠르게 적층시키는 기술로 일명 kinetic spray 라고도 불린다 [1,2]. Cold spray 공정의 가장 큰 장점은 주로 상온에서 진행되기 때문에 산화물이 거의 생성되지 않고, 각각의 분말을 강소성변형 (severe plastic deformation) 시킴으로써

입자 계면 (interface)의 결합력 상승을 통해 고 밀도의 소재를 얻을 수 있다는 것이다 [3,4]. 또한 일반적인 용사 코팅 공정 (plasma spray, HVOF 등)과는 달리 고온의 열원을 필요로 하지 않기 때문에 산화 혹은 새로운 상에 의한 물성 저하와 같은 단점을 보완할 수 있는 신기술이다.

현재까지 cold spray 공정은 내부식·내마모용 코팅 혹은 리페어 (repair)용 공정으로 주로 사용되어왔다 [5-7]. 그러나 최근 cold spray 공정이 near-net shape 제조가 가능한 고상 적층 제조 (solid-state additive manufacturing) 기술로 고려됨에 따라 이에 대한 관심이 증가하고 있다 [8]. Cold spray additive manufacturing (CSAM) 기술은 분말을 용융-응고시켜 3 차원의 조형체를 제작하는 분말 베드 용융법 (powder bed fusion, PBF) 및 직접 에너지 증착

- 김영균: 박사과정, 이기안: 교수

*Corresponding Author: Kee-Ahn Lee

[Tel: +82-32-860-7532, E-mail: keeahn@inha.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

법 (direct energy deposition, DED) 공정과 비교하여 치수 정밀도는 상대적으로 낮지만, 분말을 용융시키지 않기 때문에 다양한 미세조직적·기계적 장점을 가질 수 있을 것으로 예상된다 [9-10].

그러나, CSAM 기술에 대한 관심이 점차 증가함에도 불구하고 3 차원 구조 소재로서 사용되기에 가장 기본이 되는 기계적 특성 평가는 대부분 경도 시험 [11,12], 마이크로 인텐테이션 시험 [13]에 국한되어져 있다. 일부 마이크로 인장 시험을 통한 기계적 특성 평가, 파단면 분석이 일부 연구 보고된 바 있으나 변형/파괴 거동에 대한 분석은 매우 미비한 수준이다 [14,15]. 이에 본 연구 저자들은 N_2 gas를 이용하여 제조된 CSAM Cu의 압축 특성 및 변형 거동에 대하여 일부 연구를 수행한 바 있다 [16,17]. 그러나 CSAM Cu를 실제 구조용 부품으로 사용하기 위해서는 압축 뿐만 아니라 인장 특성에 대한 연구가 필수적으로 수행되어야 하지만 현재까지 압축과 인장에서의 변형/파괴 차이에 대한 연구는 전혀 수행된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 CSAM Cu를 이용하여 순수 구리 벌크 소재를 제조하고, 용사 수직 방향에 대한 마이크로 인장 및 압축 시험을 각각 수행하였다. 이와 함께 서로 다른 응력 하에서의 변형 전/후 미세조직과 파단면 관찰을 통해 최종적으로 상기 소재의 미세조직, 기계적 특성, 변형/파괴 거동의 상관 관계에 미치는 인장-압축 응력의 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

그림 1(a)는 이번 연구에 이용한 순도 99% Cu 분말의

Fig. 1. Characteristics of pure copper powder used in this study; (a) morphology, (b) EBSD grain orientation map.

형상을 보여준다. 분말의 경우 대부분 구형으로 확인되며 분말 입도 (powder particle) 분포와 크기는 9-38 μm , 평균 입도 (average particle size)는 27.7 μm 로 측정되었다. 이와 함께 분말의 산소 함량을 측정해 본 결과 1661 ± 96 ppm으로 확인되었다. High-resolution electron backscattered diffraction (HR-EBSD, Oxford, Nordlys nano detector)를 이용하여 분말의 grain orientation map을 관찰한 결과, 입자 내부의 평균 결정립 크기는 약 6 μm 임을 알 수 있었으며 분말 내부에 일부 sigma 3 twin이 일부 존재하는 것으로 나타났다 (그림 1(b)). 이러한 Cu 분말을 이용하여 Table 1에 정리된 적정 공정 조건으로 30 mm의 거리에서 Al 기지에 Cu 분말을 적층시켰다. 사용된 공정 조건의 경우 이전 다양한 사전 실험을 통하여 얻어진 최적 제조 조건이다. 이 때 converge-diverge를 통해 입자 속도를 극대화 시키는 de laval type nozzle를 사용했으며 송급 가스로는 He을 이용하였다.

Cold spray 공정 중 초기 입자 내에 존재하는 상 및 공정 도중 산화물 혹은 불순물 등의 상 변화가 발생하는지 알아보기 위해 X-ray diffractometer (XRD Ultima IV, Cu K_α radiation, scan step size; 0.05 deg., scan rate; 2 deg. min^{-1})를 이용하여 상 분석을 수행하였다. 초기 미세조직 관찰을 위해 제조된 소재의 수직 절단면을 silicon carbide paper (#100 ~ #2000) 및 1 μm 수준의 diamond suspension으로 기계적 연마를 실시하였다. 이와 함께 cold spray 공정 중 발생하는 것으로 보고되고 있는 동적 재결정 현상을 확인하고자 앞서 언급한 기계적 연마 후 최종적으로 0.04 μm 의 colloidal silica를 이용하여 경면 연마를 실시하였다. 경면 연마된 시편에 대하여 step size 50 nm, 15 kV의 조건하에서 EBSD 분석을 수행했으며 EBSD data 분석은 imaging microscopy software (AZtecHKL) 프로그램을 이용하였다.

CSAM Cu의 응력 모드에 따른 특성을 연구하기 위해 두께 수직한 방향에 대해 인장 시편과 원통형 압축 시편을 제작하였다. 여기서 인장은 판상의 ASTM D 1708 규격에 비례하는 시편을 제작하고 MTS 810 장비를 이용하여 10^{-3} /s의 초기 변형률 속도 조건에서 수행하였다. 압축 시편의 경우 Φ 2 mm X 3 (height) mm의 원통형 시편을 제작했으며 Gleeble Tester를 이용하였으며 초기 변형률 속도

Table 1. Cold spray process parameters used in this study.

	Spray distance	Powder feed rate	Nozzle pressure	Gas temperature	Powder temperature	Gun speed
CSAM Cu	30 mm	5 rpm	26 bar	710 K	573 K	100 mm/s

Fig. 2. Macro image of cold sprayed copper bulk material.

조건 10^{-3} /s으로 $\epsilon_t = 0.9$ 까지 압축 시험을 진행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 초기 미세조직

그림 2는 제조된 CSAM Cu의 거시적 이미지로써 가로 36 mm, 너비 22 mm, 두께 4 mm로 측정되었다. 시편의 이미지 관찰 결과, 모재인 Al과의 박리 현상은 나타나지 않았으며 Cu 코팅 층 내 균열은 형성되지 않았다. 즉 CSAM 공정을 통해 성공적으로 벌크 형태의 Cu를 제조할 수 있는 것으로 확인되었다. 이와 함께 CSAM 후 상대 밀도를 측정 한 결과 99.10%를 나타내어 전통적인 제조 공정으로 만들어진 Cu와 유사한 수준을 보이는 것으로 나타났다.

그림 3(a)는 초기 Cu 분말과 CSAM 벌크 Cu의 X-ray 회절 패턴 분석 결과로 CSAM 후에도 초기 분말에서 검출된 α -Cu 단상이 유지되었고 상 변화는 나타나지 않았다. 이러한 이유는 용융 및 응고를 통해 적층시키는 일반적인 용사 코팅 공정과는 달리 CSAM은 고온의 열원을 필요로 하지 않고, 분말을 고상 상태에서 소성 변형만을 이용하여 분말을 적층하는 기술이기 때문이다 [18]. 한편, CSAM 전/후 분말과 벌크 소재의 전위 밀도를 측정하기 위하여 Ungar 등 [19,20]이 제시한 modified Williamson-Hall plot을 이용했으며 이는 아래와 같은 Eq. (1)으로 표현된다:

$$\Delta K = \frac{0.9}{d} + \frac{\pi M^2 b^2}{2} \rho^{\frac{1}{2}} (K^2 C) + O(K^4 C^2) \quad (1)$$

여기서 $\Delta\theta$ 및 θ 는 각각 회절각 (diffraction angle) 과 반치폭 (full width of half maximum)이다. 이와 함께, b 는 버거스 벡터, d 는 평균 입자 크기 그리고 ρ 는 전위 밀도이다. M 은 전위의 effective outer cut-off radius에 대한 상수, O 는 상수 그리고 M 은 1-2 사이 값을 가진다 [20].

Fig. 3. X-ray diffraction patterns analysis results; (a) X-ray spectra of Cu before and after cold spray and (b) modified Williamson-Hall plot.

C는 아래의 Eq. (2)를 통해 같이 계산될 수 있다:

$$C = C_{h00}(1 - qH^2) \quad (2)$$

$$H^2 = \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (3)$$

여기서 C_{h00} 는 $h00$ reflection에 대한 average contrast factor이며 Cu의 $h00$ 값은 0.3065로 계산된다 [18]. q 는 edge, screw 및 mixed character에 대한 값으로써 $(\Delta K^2 - \alpha)/K^2$ and H^2 plot을 통해 계산될 수 있다 (Eq. (3)). 최종적으로 modified Williamson-Hall plot을 통해 m 을 얻은 뒤 $\rho = 2m^2/(\pi M^2 b^2)$ 로 전위 밀도를 측정하였다. 그림 3(b)에 도시한 ΔK vs. $KC^{1/2}$ 로 예측된 초기 Cu 분말과 CSAM Cu의 평균 전위 밀도는 각각 $3.60 \times 10^{13}/m^2$, $2.36 \times 10^{14}/m^2$ 로 측정되어 CSAM 후 전위 밀도는 약 6.5 배 증가한 것으로 확인되었다. 이는 CSAM 중 초음속으로

Fig. 4. EBSD analysis results of cold sprayed Cu; (a) grain orientation map, (b) recrystallized fraction map.

분말이 모재에 적층되는 과정에서 각각의 분말이 강소성 변형하기 때문에 사료된다.

그림 4는 CSAM Cu의 EBSD 분석 결과를 보여준다. 먼저, 결정 방위 맵 (grain orientation map) 분석 결과 (a), 문헌 상에 보고된 것과 같이 분말 내부에는 상대적으로 조대한 결정립이, 분말 계면에서는 수 백 nm 크기의 미세 결정립이 관찰되어 heterogeneous grain structure를 가지는 것으로 확인되었다 [21,22]. 이와 함께 평균 결정립 크기는 $1.42\ \mu\text{m}$ 로 얻어졌다. 각 결정립 간의 misorientation angle 관계를 통해 재결정 분율 맵 (recrystallized fraction map)을 분석하고 그 결과를 (b)에 도시하였다. 여기서 사용된 재결정 분율 맵은 결정립 내부 average angle과 misorientation angle간의 상관 관계를 이용하여 재결정 정도를 표현하는 방법이다. 빨간색으로 표시된 영역은 deformed structure로 결정립 내부 average angle이 저 경계로 구분되는 2° 이상인 경우에 해당되며, 노란색으로 표시된 영역은 substructured area로 average angle은 2° 이하이나 결정립 내부에 존재하는 subgrain간 misorientation이 2° 이상일 경우에 해당된다. 마지막으로 파란색으로 표시된 영역은 fully recrystallized area로 결정립 내부가 거의 하나의 결정 방위로 이루어져 있는 영역이다. 앞선 개념을 도입하여 재결정 정도를 분석해 본 결과, fully recrystallized 및 substructured는 각각 25%, 15%로 전체의 약 40%가량을 차지하며, 대부분 분말 계면을 따라 집중적으로 관찰되었다. 즉 분말 계면에서는 미세조직적 변화가 발생한 것을 알 수 있으며 이러한 원인은 동적 재결정 (dynamic recrystallization, DRX) 현상에 기인하는 것으로 알려져 있다 [23].

Cold spray 공정 중 동적 재결정 현상이 발생하는 이유에 대해서는 다양한 연구자들에 의해 보고된 바 있다. 먼저 Stoltenhoff 등 [14] 및 Bae 등 [3]에 따르면 마하의 속도로 분말이 모재 및 분말에 적층되는 과정에서 발생한 열은 외부로 방출되지 못하고 분말 계면 영역에 adiabatic shear instability (ASI)라 불리는 열적 활성화 영역을 발생한다. King 등 [24]의 연구 결과에 따르면 cold sprayed Cu의 분말 내부 및 계면에서의 평균 변형량 차이는 약 3배 이상으로 분말 계면에서 극심한 변형이 발생한다. 즉, 분말이 초음속으로 모재 및 분말과 충돌하는 과정에서 발생한 심한 변형과 열 에너지는 분말 계면을 열역학적으로 매우 불안정한 상태로 만들게 된다. 따라서, 이러한 불안정한 상태를 해소하고자 분말 계면 영역에서 동적 재결정 현상이 발생하고, 그 결과 불균일한 결정립 구조 (heterogeneous grain structure)가 형성되는 것으로 사료된다. 여기서 주의해야 할 점은 분말의 충돌 과정 중 순간 최대 온도는 약 200°C 수준으로 알려져 있으며, 순수 Cu의 재결정 온도를 고려해 볼 때 정적 재결정 (static recrystallization, SRX) 현상에 의한 재결정은 발생하지 않는 것으로 생각된다 [25]. 따라서, heterogeneous grain structure는 동적 재결정 현상에 기인한 것으로 사료되며 이러한 현상은 일부 강소성 가공법 (severe plastic deformation, SPD)으로 제조된 소재 [26,27]와 cold sprayed materials에서 종종 발생하는 것으로 보고되고 있다 [23,28].

3.2. 인장 및 압축 특성

그림 5는 CSAM Cu의 인장 및 압축 시험에 대한 응력-변형률 곡선들이다. 항복 강도 측정 결과, 인장-압축 두 조건 모두 약 $415\ \text{MPa}$ 의 매우 높은 항복 강도들 (yield

Fig. 5. Tensile and compressive stress-strain curves for cold sprayed copper material.

strengths)을 보였다. 이는 우수한 기계적 특성을 보이는 것으로 알려진 강소성 가공법, equal channel angular pressing (ECAP) 혹은 high pressure torsion (HPT)으로 제조된 Cu와 비교하여 유사하거나 보다 높은 수준으로 확인되었다 [27,29]. 또한 인장 및 압축 방향에 따라 항복 강도의 차이는 나타나지 않았으며 이를 통해 소성 변형이 발생하기 전까지 tension-compression asymmetry는 거의 없는 것을 알 수 있었다.

본 저자들은 이전 연구에서 N₂ carrier gas로 제조한 CSAM Cu의 압축 시험을 통해 cold sprayed materials의 우수한 기계적 특성에 대해 일부 연구-제시한 바 있다 [17]. CSAM의 뛰어난 기계적 특성은 1) 분말 적층 과정에서 급격히 증가하는 내부 전위 밀도, 2) 미세 결정립 크기에 기인하는 것으로 해석되었다. 즉 강소성 변형에 의해 증가된 전위뿐만 아니라 DRX 현상으로 분말 계면에 생성된 수 백 nm 크기의 결정립이 Hall-Petch 관계에 따라 상기 소재의 기계적 특성을 보다 향상시킨 것으로 설명될 수 있다 [17]. 이와 함께, 일반적으로 SRX 현상으로 생성된 결정립의 경우 내부 전위 밀도가 매우 낮으며 강도를 크게 감소시킬 수 있다 [30]. 그러나, Zou 등 [31]은 일부 cold spray 공정으로 제조된 소재의 경우 분말 계면에서 생성되는 수백 nm 크기의 결정립이 내부 조대 결정립과 비교하여 높은 indentation hardness 값을 가진다고 보고한 바 있다. 즉, SRX와는 달리 cold spray 공정에서 발생하는 DRX에 의해 생성된 미세 결정립은 전위 밀도가 높은 조대 결정립 보다 변형에 대한 저항성이 높고, 그림 4에 나타낸 바와 같이 높은 분율을 차지함으로써 상기 소재의 고 강도화에 주요한 요인이 되는 것으로 판단된다.

3.3. 인장 및 압축 변형 거동

응력-변형을 곡선 상 먼저 주목해 볼 점은 인장 시험 중 발생하는 소성 변형이다. 일반적으로 cold spray 금속 소재에 대한 마이크로 인장 시험에서는 대부분 항복 점을 지나지 못하고 파단이 발생하는 것으로 보고되고 있다 [15,32]. 그러나, 본 연구에서는 흥미롭게도 인장 시험 중 항복 강도까지 소재가 응력을 수용하며, 일부 소성 변형이 발생하는 것으로 나타났다. 이에 따라 CSAM Cu가 인장 시험 중 실제 변형을 수용할 수 있는 지 알아보기 위해 파단된 시편에 대해 수직 절단 후 EBSD 분석을 수행했으며 그 결과를 그림 6에 도시하였다. 결정 방위 맵 분석 결과, 파단면 부근에서 인장 응력이 가해지는 방향으로 결정립들이 일부 연신된 형태를 보였으며 다량의 저 경각 경계 (low angle boundary, LAB-white line)가 관찰되었다. 즉, He을

Fig. 6. EBSD grain orientation map of tensile deformed specimen.

통해 높은 gas velocity를 부여해준 경우 건전한 CSAM Cu를 제조할 수 있으며, 인장 시험에서 항복 응력까지 유지할 수 있는 것으로 확인되었다. 이와 더불어, 적정 공정 조건 제어는 항복 응력 이후 일부 변형 수용을 가능케하는 것으로 나타났다. 따라서 앞선 결과들을 토대로 최근까지 수많은 의문이 제기되어져 왔던 인장-압축에서의 강도 차이는 크지 않은 것을 알 수 있었다. 또한, 적정 조건 도출을 통해 인장 시험에서도 일부 소성 변형을 수용 가능케하여 구조 재료로의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

한편, 압축 응력-변형을 곡선 상 주목할 점은 압축 변형 중 극대 응력 (peak stress) 이후 발생하는 가공 연화 현상이다. 일반적으로 가공 연화 현상은 고온에서 발생하며, 상온에서는 쉽게 나타나지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나, 일부 강소성 가공법으로 제조된 소재의 경우 일정 변형량 이후 동적 회복 및 동적 재결정 현상의 발생으로 가공 연화 현상이 발생한다는 연구 결과가 보고되고 있다 [33-35]. 또한 강소성 가공법으로 제조된 소재의 경우 가공 연화 과정에서 고 경각 입계 (high angle boundary, HAB)의 분율이 급격히 증가하는 경향을 보이는 것으로 확인되었다. 이에 따라 CSAM Cu의 가공 연화 거동을 이해하기 위하여 압축 시편에 대한 EBSD 분석을 수행하고 그 결과를 그림 7에 나타냈다. 먼저 결정 방위 맵 관찰 결과 (a), 모든 영역에서 초 미세 결정립이 형성된 것을 알 수

Fig. 7. Deformed microstructures at $\epsilon_t = 0.9$; (a) grain orientation map and (b) recrystallized fraction map.

있었으며 평균 결정립 크기는 $\sim 0.45 \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 이와 함께 초 미세 결정립 영역 외 상대적으로 조대한 결정립에 초점을 맞춰보면 결정립 내부에 아 결정립이 다량 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 상기 결과들을 고려해 볼 때, CSAM Cu의 가공 연화 현상은 다음과 같은 단계로 설명될 수 있다: 1) 변형이 가해지는 중 아결정립 (sub-grain)의 생성 (동적 회복), 2) 아결정립 회전 (sub-grain rotation)에 의한 미세 결정립 생성 (동적 재결정).

따라서 아결정립 회전이 발생하는지 알아보고자 재결정 분율 맵을 분석했으며 그림 7(b)에 도시하였다. 그림 7(b)에 나타난 것과 같이 대부분의 영역은 substructured와 fully recrystallized area로 확인되었으며 각각 31%, 43%의 분율을 가지는 것으로 측정되었다. 이는 다량의 변형 ($\epsilon_t = 0.9$)이 가해지는 과정에서 미세조직적 변화 (동적 회복, 동적 재결정)가 발생하는 것을 명확히 의미한다. 압축 변형 중 발생하는 미세조직적 변화를 뒷받침하기 위하여 인장 및 압축 변형 후 misorientation angle distribution을 분석했으며 그 결과를 그림 8에 도시하였다. 인장 변형된 소재의 경우 LABs의 분율이 매우 높고, HABs의 분율은 매우 낮은 것으로 확인되었다. 반면, 압축 변형된 소재의 경우 더욱 심한 변형이 가해졌음에도 불구하고 LABs보다 HABs의 분율이 높게 측정되었다. 즉, 낮은 변형량을 수용한 인장 시편의 경우 전위 밀도가 증가하며 이에 따라 약간의 가공 경화가 발생한다. 이와 달리 압축 변형의 경우 peak stress 이 후 미세조직적 변화 (동적 회복 및 동적 재결정)가 발생함에 따라 가공 연화가 나타남을 알 수 있었다 [33-35]. 한편, 압축 변형의 초기 단계에서 가공 경화

Fig. 8. Quantitative analysis of misorientation angle distribution; after (a) compressive test and (b) tensile test.

현상이 일부 나타나는 원인은 불균질한 결정립 구조 중 조대 결정립 내부에서 전위 밀도가 증가함에 따라 발생한 결과로 사료된다.

3.4. 인장 및 압축 변형에 따른 파괴 거동

상기 소재의 인장-압축에 대한 파괴 모드를 확인하기 위해 압축 표면 균열 및 인장 파단면을 관찰하였으며 이를 그림 9에 나타냈다. 여기서 (a)는 압축 시편의 표면 관찰 결과이며 (b)는 인장 파단면이다. 압축 표면 균열 관찰 결과, 대부분 압축 응력이 작용하는 방향으로 균열이 생성되었고 이를 확대해 본 결과 용사 수직 방향으로 연신된 분말의 입자 계면을 따라 뜯겨진 형태의 파괴가 나타남을 확인하였다. 그러나 이러한 파괴 거동은 이전 연구에서 수행한 용사 방향 압축 시험과 비교하여 큰 차이가 있는 파괴 거동이다 [17]. 용사 방향에 대한 압축 시험의 경우 일반적인 벌크 소재와 유사하게 하중이 작용하는 45° 방향으로

Fig. 9. (a) Compressive and (b) tensile fractured surface SEM images.

균열이 생성되었다. 또한 대부분 trans-particle 형태의 파괴를 보임으로서 입자 계면이 파괴에 민감하게 작용하지 않았다. 즉, CSAM Cu의 경우 하중이 가해지는 방향에 따라 파괴 거동은 차이가 나타나는 것을 알 수 있었다. 한편 인장 파단면의 경우, 취성 소재와는 달리 굴곡진 형태의 파괴면을 확인해 볼 수 있었으며, 일부 2차 균열 (secondary crack) 역시 관찰되었다. 즉, 변형을 일부 수용 가능한 것은 연성의 파괴 형태를 보이기 때문으로 생각된다 [36,37]. 그러나 고 배율에서 인장 파단면을 관찰해보면, 심한 소성 변형을 받은 분말이 그대로 노출되어져 나타나는 것을 통해 금속학적 결합 (metallurgical bonding)이 제대로 이루어지지 않은 영역을 따라 균열이 시작되고 전파되어 다소 낮은 변형량을 수용하는 것을 알 수 있었다.

전술한 바와 같이 적층된 입자의 계면 (particle boundary)은 파괴 거동에 주요한 역할을 하는 것으로 사료된다. 따라서 파괴 거동에 미치는 입자 계면의 영향을 알아보기 위해 압축 시험의 단면과 인장 파단면에 대한 고 배율 관찰을 수행하였고 이를 그림 10에 나타냈다. 먼저 (a,b)는 압축 시험의

Fig. 10. (a, b) Cross sectional images of compressive surface crack and (c, d) high magnification tensile fractured surface images.

단면 사진이다. 대부분의 균열은 (a)와 같이 입자 계면을 따라 생성되었으며 매우 국부적인 영역에서 (b)와 같은 trans-particle 형태를 나타냈다. 이를 통해 대부분의 균열 생성에는 입자 계면이 결정적인 역할을 하는 것을 알 수 있었으며, 일부 영역에서 관찰되는 trans-particle 형태의 파괴를 통해 분말 간의 결합력이 상당히 우수한 영역이 존재하는 것을 간접적으로 알 수 있었다. 인장 파단면 고 배율 관찰 결과 (c), 앞선 그림 9에서와 같이 대부분이 심한 소성 변형을 받은 입자 계면에서 뜯겨진 듯한 파괴 거동을 보였다. 그러나 입자 계면에 초점을 맞춰보면 (d), 수 백 nm 크기의 덩플들이 다량 관찰되었다. 이는 앞선 압축 파단면에서 관찰된 trans-particle 형태의 파괴와 유사하게 분말 간의 결합력이 매우 우수한 영역이 존재한다는 것을 나타내는 증거로써 상기 소재의 응력-변형을 곡선상에서 나타난 일부 소성 변형을 뒷받침하는 근거로 판단된다.

3.5. 변형 경화 및 연화 구성 방정식

강소성 가공으로 제조된 FCC 금속들의 경우 상온 변형 중 가공 연화 현상이 발생하는 것으로 보고되고 있다. Wei 등은 이러한 FCC 기반 금속의 가공 경화와 가공 연화를 고려한 경험적인 구성 방정식을 제시하였으며 아래의 Eq. (4)로 표현된다 [38]:

Table 2. Numerical values of the constant in Eq. (4) estimated by experimental data.

	σ_s	ϵ_c	ϵ_p	r	q
CSAM Cu	364 MPa	0.01	0.09	0.004	2.961

$$\sigma = \sigma_s + (\sigma_f - \sigma_s) \exp\left(-r \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_p}\right)^q\right) \quad (4)$$

여기서 σ_s 은 포화 응력, σ_f 는 예측된 유동 응력, ϵ_p 는 극대 변형량 (peak strain), r 및 q는 상수 (여기서 q는 가공 연화 속도, r은 가공 경화와 연화가 정상 상태의 균형을 얼마나 빠르게 도달하는 지에 대한 변수). 이러한 r 및 q는 Avrami 형태의 Eq. (5)을 통해 실험적인 데이터 플롯을 fitting 함으로써 얻을 수 있다 [39]:

$$X_S = 1 - \exp\left(-r \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_p}\right)^q\right) \quad (5)$$

여기서 X_S 연화 분율이며 아래의 Eq. (6)으로 정의할 수 있다:

$$X_S = \frac{\sigma_f - \sigma}{\sigma_f - \sigma_s} \quad (6)$$

상기 관계식으로부터 얻어진 실험적 값들을 표 2에 정리하였다. 이와 함께 표 2에 정리된 실험적 값들을 이용하여 He gas로 제조된 CSAM Cu의 유동 곡선을 예측하고 그 결과를 그림 11에 도시하였다. 그림 11을 살펴보면 Eq. (4)로부터 계산된 값이 실험적 데이터와 잘 상응하는 것으로 확인되어 가공 경화 및 연화를 고려한 구성 방정식을 통해 CSAM Cu의 변형 거동을 예측 가능함을 알 수 있

Fig. 11. Flow curve produced by the estimated by Eq. (4) and the experimental data.

었다.

결론적으로 CSAM Cu의 경우 매우 뛰어난 기계적 특성을 보이며 인장-압축 시험에서 항복 강도는 서로 유사한 값을 가지는 것으로 나타났다. 이를 통해 near net shaping이 가능한 cold spray 공정의 구조용 소재 제조 가능성을 확인할 수 있었다. 그러나, 여전히 인장의 경우 일부 변형을 수용하지만 입자 계면 (particle interface)에서의 결합 문제점이 발견되었다. 향후 열처리 및 공정 변수 제어 등을 통해 결합을 줄이면 laser-based AM 기술들과 비교하여 다른 장점을 가질 수 있는 CSAM을 효과적으로 구조용 부품 제조에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CSAM 기술을 이용하여 두께 약 4 mm의 순수 Cu 벌크 소재를 제조하였다. 제조된 소재에 대하여 인장-압축 시험 및 변형/파괴 거동을 분석하고 다음과 같은 결론을 얻었다

(1) 초기 미세조직 관찰 결과, CSAM Cu는 미세 결정립과 조대 결정립이 혼재된 heterogeneous grain structure를 보였으며 평균 결정립 크기는 약 1.12 μm 로 측정되었다. 상 분석 결과 초기 분말에서와 동일하게 $\alpha\text{-Cu}$ 단상만이 검출되었고 추가적인 상은 확인되지 않았다.

(2) 인장 및 압축 시험 결과, 두 조건 모두 약 415 MPa의 매우 높은 항복 강도를 보여 SPD 공정으로 제조된 소재와 비교해서 유사하거나 혹은 뛰어난 특성을 나타내는 것으로 확인되었다. 이와 함께 인장의 경우 현재까지 보고된 결과와는 달리 항복 응력 이후 일부 소성 변형을 일부 수용하였다. 반면 압축에서는 상온에서 쉽게 발생하지 않는 가공 연화 현상이 관찰되었다.

(3) 변형 후 미세조직 관찰 결과, 인장의 경우 일부 소성 변형을 수용한 (연신된 결정립 및 LAB) 조직이 관찰되었으며, 높은 LAB 분율을 보였다. 반면, 압축 변형된 시편에서는 아결정립 생성 및 회전, HAB 분율의 증가를 통해 동적 회복 및 재결정 현상이 발생한 것으로 확인되었다. 즉 압축 변형 중 발생한 가공 연화는 동적 회복 및 재결정 현상에 기인하는 것으로 나타났다.

(4) 인장 및 압축 시험 후 표면 및 단면을 관찰해 본 결과, 거시적으로 두 조건 모두 입자 계면을 따라 균열이 전파하는 경향을 보였다. 이와 함께, 변형을 일부 수용했던 인장 시편의 경우 연성 파괴에서 주로 관찰되는 덤플 (수십 ~ 수 백 nm)이 형성되어 소성 변형이 발생한 것을 직접적으로 확인해 볼 수 있었다. 또한 가공 경화 및 연화를

고려한 구성 방정식을 이용하여 CSAM Cu 소재의 압축 변형 거동을 예측해볼 수 있었다.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) grant funded by the Korea Government (MOTIE) (P0002007, The Competency Development Program for Industry Specialist).

REFERENCES

1. M. H. Ghasemi, B. Ghasemi, and H. R. M. Semnani, *Met. Mater. Int.* **25**, 1008 (2019).
2. G. S. Ham, Y. J. Kang, H. J. Kim, S. H. Yoon, and K. A. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 138 (2019).
3. G. Bae, Y. Xiong, S. Kumar, K. Kang, and C. Lee, *Acta Mater.* **57**, 5654 (2009).
4. J. Won, G. Bae, K. Kang, C. Lee, S. J. Kim, K.-A. Lee, and S. Lee, *J. Therm. Spray Technol.* **23**, 818 (2014).
5. H. Koivuluoto, G. Bolelli, L. Lusvarghi, F. Casadei, and P. Vuoristo, *Surf. Coat. Technol.* **205**, 1103 (2010).
6. S. Yin, P. Cavaliere, B. Aldwell, R. Jenkins, H. Liao, W. Li, and R. Lupoi, *Addit. Manuf.* **21**, 628 (2018).
7. E. Irissou, J. G. Legoux, A. N. Ryabinin, B. Jodoin, and C. Moreau, *J. Therm. Spray Technol.* **17**, 495 (2008).
8. J. Pattison, S. Celotto, R. Morgan, M. Bray, and W. O'Neill, *Int. J. Mach. Tool. Manu.* **47**, 627 (2007).
9. L. Thijs, F. Verhaeghe, T. Craeghs, J. V. Humbeeck, and J. P. Kruth, *Acta Mater.* **58**, 3303 (2010).
10. K. Zhang, W. Liu, and X. Shang, *Opt. Laser Technol.* **39**, 549 (2007).
11. S. H. Kwon, D. Y. Park, H. J. Kim, and K. A. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **45**, 216 (2007).
12. P. D. Eason, J. A. Fewkes, S. C. Kennett, T. J. Eden, K. Tello, M. J. Kaufman, and M. Tiryakioğlu, *Mater. Sci. Eng. A* **528**, 8174 (2011).
13. W. Li, C. Huang, M. Yu, and H. Liao, *Mater. Des.* **46**, 219 (2013).
14. F. Gärtner, T. Stoltenhoff, J. Voyer, H. Kreye, S. Riekehr, and M. Kocak, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 6770 (2006).
15. R. Huang, M. Sone, W. Ma, and H. Fukanuma, *Surf. Coat. Technol.* **261**, 278 (2015).
16. K.-S. Kim, J.-S. Yu, J.-Y. Won, C. Lee, S.-J. Kim, S. Lee, and K.-A. Lee, *Met. Mater. Trans. A* **44**, 4876 (2013).
17. Y.-K. Kim, K.-S. Kim, C.-H. Park, H.-J. Kim, and K.-A. Lee, *J. Therm. Spray Technol.* **26**, 1498 (2017).
18. H. J. Kim, C. H. Lee, and S. Y. Hwang, *Surf. Coat. Technol.* **191**, 335 (2005).
19. T. Ungar, J. Gubicza, P. Hanak, and I. Alexandrov, *Mater. Sci. Eng. A* **319-321**, 274 (2001).
20. R. A. Renzetti, H. R. Z. Sandim, R. E. Bolmaro, P. A. Suzuki, and A. Moslang, *Mater. Sci. Eng. A* **534**, 142 (2012).
21. Y. Zou, W. Qin, E. Irissou, J. G. Legoux, S. Yue, and J. A. Szpunar, *Scr. Mater.* **61**, 899 (2009).
22. B. Wielage, T. Grund, C. Rupprecht, and S. Kuemmel, *Surf. Coat. Technol.* **205**, 1115 (2010).
23. H. Koivuluoto, M. Honkanen, and P. Vuoristo, *Surf. Coat. Technol.* **204**, 2353 (2010).
24. P. C. King, S. H. Zahir, and M. Jahedi, *Met. Mater. Trans. A* **40**, 2115 (2009).
25. W. Y. Li, H. Liao, C. J. Li, G. Li, C. Coddet, and X. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 2852 (2006).
26. T. Sakai, H. Miura, A. Goloborodko, and O. Stdikov, *Acta Mater.* **57**, 153 (2009).
27. K. Edalati, T. Fujioka, and Z. Horita, *Mater. Sci. Eng. A* **497**, 168 (2008).
28. K. H. Kim, M. Watanabe, J. Kawakita, and S. Kuroda, *Scr. Mater.* **59**, 768 (2008).
29. Y. G. Kim, B. C. Hwang, S. H. Lee, C. W. Lee, and D. H. Shin, *Korean J. Met. Mater.* **46**, 545 (2008).
30. G. E. Dieter, *Mechanical metallurgy*, 3rd ed., p.81, McGraw-Hill Book Co., New York (1986).
31. Y. Zou, D. Goldbaum, J. A. Szpunar, and S. Yue, *Scr. Mater.* **62**, 395 (2010).
32. B. AlMangour, P. Vo, R. Mongrain, E. Irissou, and S. Yue, *J. Therm. Spray Technol.* **23**, 641 (2014).
33. Y. J. Li, X. H. Zeng, and W. Blum, *Acta Mater.* **52**, 5009 (2004).
34. I. Saxl, A. Kalousova, L. Ilucova, and V. Sklenicka, *Mater. Charact.* **60**, 1163 (2009).
35. R. Kapoor, A. Sarkar, R. Yogi, S. K. Shekhawat, I. Samajdar, and J. K. Chakravartty, *Mater. Sci. Eng. A* **560**, 404 (2013).
36. Y. K. Kim, T. S. Yoon, and K. A. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 121 (2018).
37. Y. A. Joo, Y. K. Kim, T. S. Yoon, and K. A. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 342 (2018).
38. W. Wei, K. X. Wei, and G. J. Fan, *Acta Mater.* **56**, 4771 (2008).
39. A. Oudin, M. R. Barnett, and P. D. Hodgson, *Mater. Sci. Eng. A* **367**, 282 (2004).