

진공증착법으로 제작한 Ag-X(X=Cu,Ni,C) 합금의 기계적 성질에 관한 연구

오창섭* · 한창석**,[†]

*한국과학기술정보연구원, **호서대학교 국방과학기술학과

A Study on the Mechanical Properties of Ag-X(X=Cu,Ni,C) Alloys Prepared by the Vacuum-deposition Technique

Chang-Sup Oh*, Chang-Suk Han**,[†]

*Korea Institute of Science and Technology Information, Reseat Program, Daejeon, 305-806, Korea

**Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University,

165 Sechul-Ri, Baebang-Myun, AsanCity, Chungnam 336-795, Korea

Abstract When alloys are vacuum-deposited on cooled substrates, super-rapidly cooled alloy films in the unequilibrium state can be obtained. As an application of this method, Ag-Cu, Ag-Ni and Ag-C alloys were successfully produced, and their mechanical properties with tempering temperature were investigated. The following results were obtained : (1) In case of Ag-Cu alloys, the solid solution was hardened by tempering at 150°C. The hardening is considered to occur when the solid solution begins to decompose into α and β phases. The Knoop hardness number of a 40 at.%Ag-Cu alloy film deposited on a cooled glass substrate was 390 kg/mm². The as-deposited films were generally very hard but fractured under stresses below their elastic limits. (2) In case of Ag-Ni and Ag-C alloys, after the tempering of 4 at.%Ni-Ag alloy at 400°C and of 1 and 2 at.%C-Ag alloys at 200°C, they were hardened by the precipitation of fine nickel and carbon particles. The linear relationship between proof stress vs. (grain diameter)^{-1/2} for bulk silver polycrystals can be applied to vacuum-deposited films up to about 0.1 μ m grain diameter, but the proof stress of ultra-fine grained silver with grain diameters of less than 0.1 μ m was smaller than the value expected from the Petch's relation.

(Received June 27, 2011; Revised July 11, 2011; Accepted August 8, 2011)

Key words: Super-rapidly cooled alloy films, Mechanical property, Tempering temperature, Cooled glass substrate, Petch's relation

1. 서 론

금속재료는 일반적으로 용해, 주조, 가공, 열처리 등과 같은 공정을 통하여 제작되지만, 기상으로부터 직접 합금을 제작하는 증착법은 다음과 같은 특징이 있다. (1) 대부분의 고체원소를 조합시킬 수 있다. (2) 증착기판의 온도를 저온으로 유지하여 기상으로부터 직접 급냉처리가 가능하며, 비평형상을 쉽게 얻을 수 있다. (3) 균일한 두께와 표면이 평탄한 막을 얻을 수 있다. 연구목적에 따라 단결정기판을 이용하여 에피택셜 성장을 시키는 것도 가능하지만, 본 연구에서는 증착법의 특징을 살리기 위하여 일반적인 용해나 소결로는 얻을 수 없는 조성, 즉 비평형상으

로부터 형성되는 합금제작을 목표로 하였다. 용융합금을 급냉하여 비평형상을 제작하는 splat cooling법에 대해서는 많은 보고가 있다[1-8].

금속의 항복점은 결정입도에 의존하며, 이 관계는 Hall-Petch식으로 나타낸다. 이와 같은 실험에 이용되는 미세결정립 시료는 보통 변태나 재결정법으로 제작하지만, 이러한 방법으로는 Ag 및 Cu 또는 다른 원소의 경우에도 수 μ m 정도이다. 또한, 결정립이 미세하여도 Hall-Petch관계의 성립에 대해서는 실험적으로 정립되어 있지 않다. 증착법으로 시료를 제작할 때 불순물이 기계적성질에 영향을 미칠 가능성이 있기 때문에 활성인 금속을 피하여 Ag와 Cu를 이용하였다.

[†]Corresponding author. E-mail : hancs@hoseo.edu

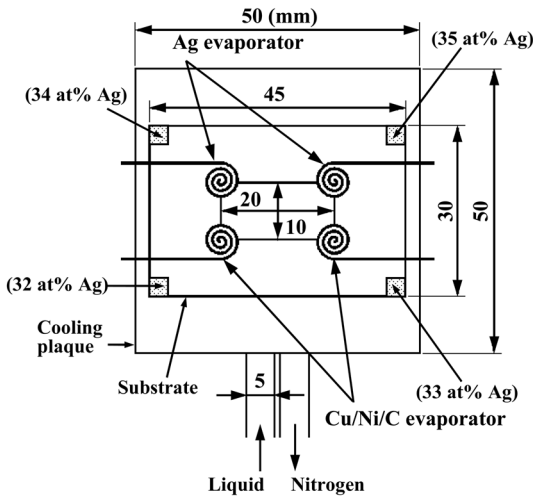


Fig. 1. Arrangement of tungsten baskets and a substrate in a used vacuum-evaporation apparatus. Compositions of the films deposited at four different places are indicated for the case of a film with the average composition of 34 at% Ag-66 at% Cu.

따라서 본 연구는 증착법으로 제작한 Ag-Cu합금과 1000°C의 용융 Ag에서 용해도가 1% 이하인 Ni[9, 10] 및 1660°C~1940°C의 용융 Ag에 0.01~0.02% 정도 밖에 용해하지 않는 C[10]를 동시증착법으로 Ag에 첨가한 시료에 대하여 시효처리에 따른 기계적 성질의 변화를 조사하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험방법

증착재료로서는 99.97% Ag, 99.998% Cu, 99.99% Ni 및 99% C를 사용하였다. 증착장치는 Fig. 1과 같으며, 4개의 conical basket 중 2개는 Ag 증발소스, 다른 2개는 Cu, Ni 및 C의 증발소스로 사용하였다. 증착기판은 Cu, Fe(1 × 30 × 45 mm) 및 글래스(0.8 × 25 × 50 mm)를 사용하였다. 진공도는 $3 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ torr이며, 증착속도는 500 Å/min이다. 평균조성인 34%Ag-66%Cu합금을 이용하여 증착합금의 위치에 따른 조성변화를 Fig. 1에 나타내었으며, $\pm(\text{평균조성}) \times 5\%$ 이하였다. 인장시험(Zwick-Z250), 경도측정(HM-211, Mitutoyo), X선 회절시험(SMD-3000, Scinco) 및 전기저항 측정 등을 실시하였으며, 특히 경도측정은 Knoop 경도계를 이용하여, 15 g-15 sec의 조건으로 측정하였다. Fig. 2는

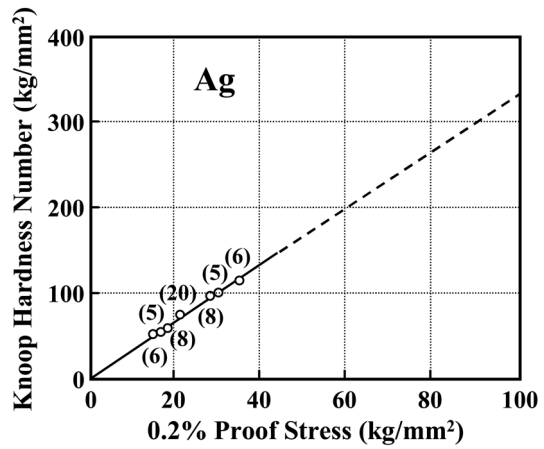


Fig. 2. Knoop hardness number and proof stress of vacuum-deposited silver films. Numbers in brackets indicate the film thickness in μm .

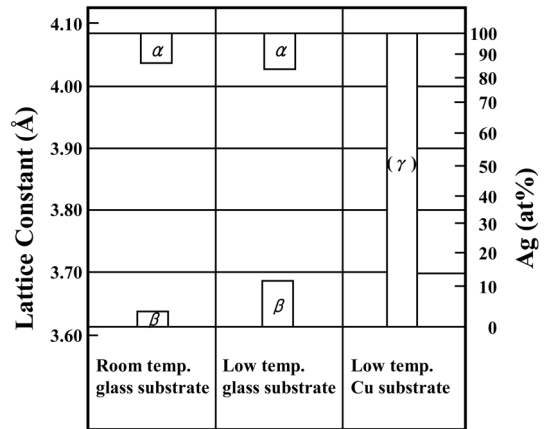


Fig. 3. Solubility limits in super-cooled Ag-Cu alloys deposited on various substrates.

Ag 증착막에 대한 Knoop 경도값과 0.2% offset 항복응력과의 관계이다. 이 결과로부터 본 실험의 범위에서는 Knoop 경도값과 0.2% 내력 사이에 비례관계가 있으며, 막 두께가 수 μm 정도라면 경도는 막 두께의 영향을 받지 않는다고 판단할 수 있다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Ag-Cu합금의 기계적 성질

Fig. 3은 여러 종류의 기판을 이용하여 단상인 α 상 및 β 상 영역의 격자정수 측정결과이다. 실은 글래스 기판보다 저온 글래스 기판을 이용한 것이 고

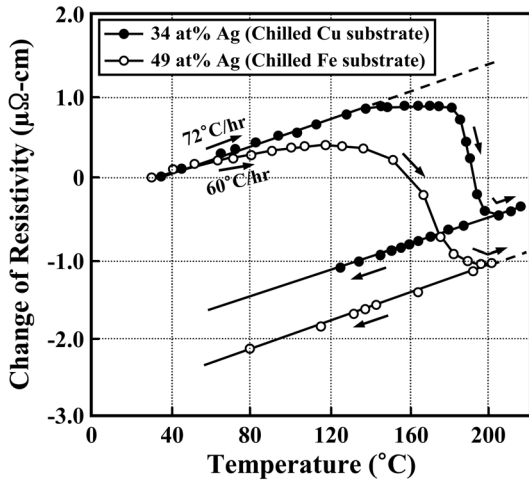


Fig. 4. Change of resistivity of Ag-Cu alloys deposited on cooled copper and iron substrates with temperature.

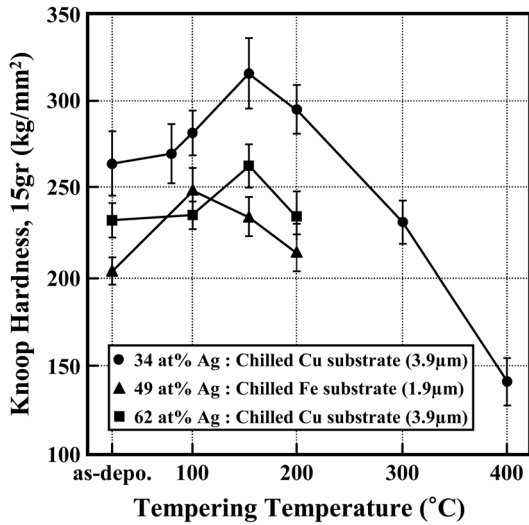


Fig. 5. Variation of Knoop hardness of Ag-Cu alloys deposited on cooled copper and iron substrates with tempering temperature.

용범위가 넓어지며, 또한 저온 Cu 기판을 이용한 경우는 전체 조성범위에서 증착막은 과냉고용체인 γ 상을 나타내었다. Mader 등[11]은 공정조성 부근의 Ag-Cu합금(35~63%Ag)을 저온 사파이어 기판에 500~1000 Å 두께로 증착하여 비정질합금을 제작하였다고 보고하였으며, 이 비정질합금을 가열하면서 전기저항을 측정된 결과, 80°C 부근에서 결정화하여 고용체로 되며, 150~185°C에서 α 상과 β 상의 2상

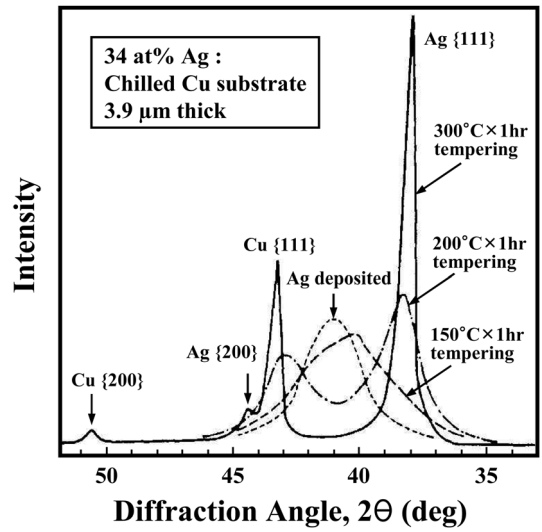


Fig. 6. Change of X-ray line profile of a 34 at% Ag-Cu alloy with tempering.

로 분리됨에 따라 저항이 감소한다고 보고하였다.

Fig. 4는 본 실험의 시료가열에 따른 전기저항의 변화이다. 80°C 부근부터 저항감소가 일어나는 점으로부터 본 실험의 시료에도 비정질합금이 포함되어 있다고 판단할 수 있다. 단지, 막 두께를 수 μm 까지 증착시키고, 증발소스 온도를 고온으로 유지하였기 때문에 증착막이 자체 어닐링 되어 비정질상의 비율이 감소하였다고 생각된다.

Fig. 5는 저온 Cu 및 Fe 기판에 증착시킨 Ag-Cu 합금을 각 온도에서 1시간 가열하여 템퍼링처리한 시료의 경도측정 결과로 150°C 부근에서 최대값을 나타내며, 그 이상의 고온 템퍼링에 의해 연화가 일어난다. 이와 같은 템퍼링처리에 의해서 X선 회절 강도분포는 Fig. 6과 같이 변화한다. 즉, 최고 경도값을 나타내는 150°C의 템퍼링 상태는 γ 상의 농도 변화가 확실히 있는 상태라고 생각된다. Fig. 4의 전기저항 변화로부터 2상 분리는 150~200°C 사이에서 급속하게 진행된 것을 알 수 있지만, 이 결과는 Fig. 6에 나타낸 X선 측정결과와 일치한다.

Fig. 7은 저온 글래스 기판을 이용한 증착합금의 템퍼링처리에 따른 경도변화이다. 증착상태에서 2상 분리가 일어나지만, 40% Ag합금의 경도는 H_K 390 kg/mm^2 을 나타내었다. Fig. 8은 실온 글래스 기판을 이용하여 증착한 시료에 대한 인장시험결과이다. ○

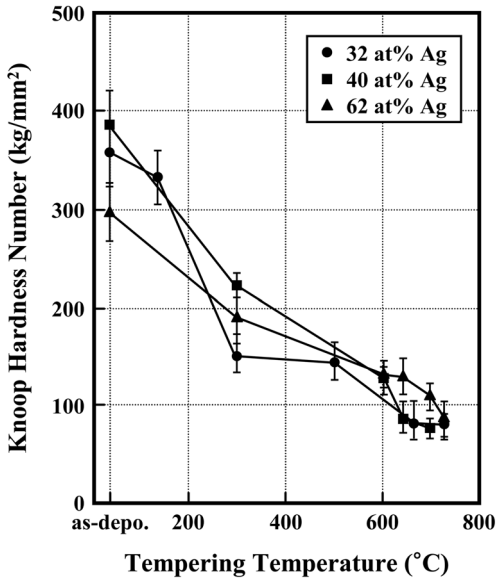


Fig. 7. Change in Knoop hardness number of Ag-Cu alloys deposited on cooled substrates due to tempering.

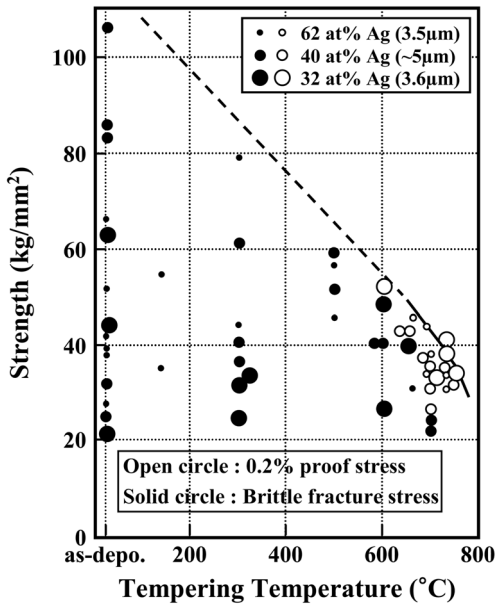


Fig. 8. Plots of brittle fracture strength and proof stress of Ag-Cu alloys deposited at room temperature against tempering temperature. The line shows the estimated proof stress of well-prepared films.

은 연성을 나타낸 시료의 0.2% 내력 측정값이며, ●은 취성과괴응력 측정값이다. 실은 글래스 기판에

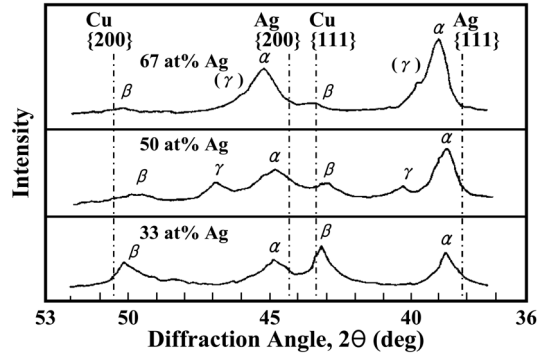


Fig. 9. X-ray intensity curves of liquid-quenched Ag-Cu alloys.

증착한 합금의 α, β상의 조성은 각각 12 및 95% Cu이다. 이 합금은 증착과 동시에 실질적으로 200°C 부근에서 템퍼링을 실시한 상태라고 생각할 수 있다. Fig. 5에서 Knoop 경도값이 300 kg/mm² 정도이기 때문에, Fig. 2로부터 그 때의 내력을 추정하면 약 90 kg/mm²이 된다. 이 점도 고려하여 Fig. 8에 내력의 추정값을 점선으로 나타내었다. Cu 합금 중, Ni이나 Mn을 다량으로 포함하는 합금 중에는 120 kg/mm²의 내력을 나타내는 것도 있지만, 대표적인 강력 Cu합금인 Colson합금의 내력은 60 kg/mm²이기 때문에 이것에 비하여 증착 Ag-Cu 합금은 매우 강력하지만, 취약한 것이 결점이다.

Fig. 9는 X선 회절강도 곡선이다. 이 결과로부터 본 연구에서 사용한 제작법으로는 Ag층 고용체(α상)와 Cu층 고용체(β상)의 분리가 일어난 것을 확인할 수 있지만, 아직 분리가 일어나지 않은 과냉고용체(γ상)도 존재하는 것을 알 수 있다. 또한, α상의 조성은 67% Ag합금에서는 판단할 수 없지만 50% Ag합금에서는 6%, 33% Ag합금에서는 4%의 Ag를 포함하고, β상의 조성은 67% Ag합금에서 22%, 50% Ag합금에서 15%, 33% Ag합금에서 12% Cu가 포함되어 있는 것을 회절선의 피크위치로 알 수 있다. 2상으로 분리되는 점으로부터 본 제작법에 의한 급냉속도는 저온 글래스 기판을 이용한 경우와 동등한 정도라고 생각할 수 있다.

Fig. 10은 급냉응고 시킨 Ag-Cu합금을 템퍼링처리 하였을 때의 비커스경도 및 0.2% 내력 측정값이다. 증착합금과 비교하여 흥미로운 점은 70 kg/mm²의 높은 강도값을 나타냄에도 불구하고 연성을 나타내는

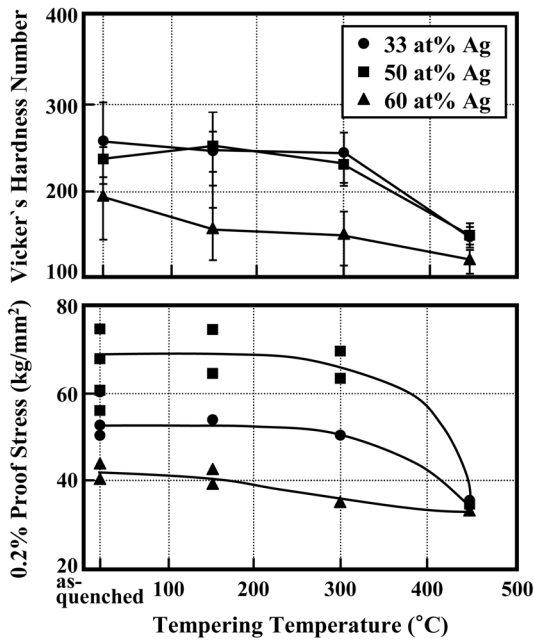


Fig. 10. Change in hardness and proof stress of liquid-quenched Ag-Cu alloys due to tempering.

것이다. 이와 같은 파괴거동 차이는 다음과 같은 점을 생각할 수 있다. (1) 증착합금은 초미세입자와 고용강화로 강화되어 있지만, 급냉응고 시킨 합금은 다량의 전위를 포함하고 있는 점이다. 다량의 전위가 조금씩 움직이는 것에 의해 연성을 나타낸다고 생각된다. (2) 증착합금은 100 Å 정도의 초미세결정으로 구성되어 있지만, 급냉응고 시킨 합금은 1 μm 정도 크기의 1차 결정이 2상으로 분리된 구조이다. 따라서 증착합금과 급냉응고 시킨 합금의 인접한 입자 사이의 coherency가 다르기 때문에 파괴거동에 차이를 보인다고 생각된다.

3.2 Ag-Ni합금의 기계적 성질

Fig. 11은 Ag-Ni합금 증착막의 조성과 격자정수와의 관계이며, 적어도 9at.%까지는 고용체로 되어 있으며, 격자정수는 Vegard법칙보다(+)로 치우쳐 있는 것을 알 수 있다. 6at.%Ni 이상의 Ag-Ni합금은 취약하여 인장시험이 불가능하였기 때문에 4at.%Ni-Ag 합금에 대하여 기계적 성질과 템퍼링처리에 따른 강도변화를 측정하였다.

Fig. 12는 4at.%Ni-Ag합금의 템퍼링에 따른 0.2%

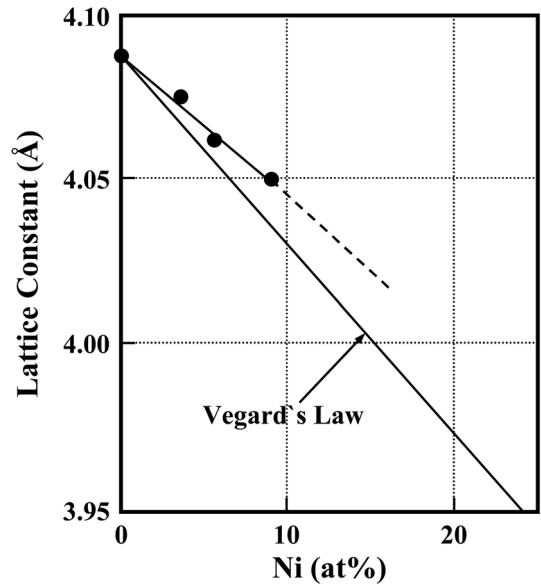


Fig. 11. Change of lattice constant of silver with increasing nickel content.

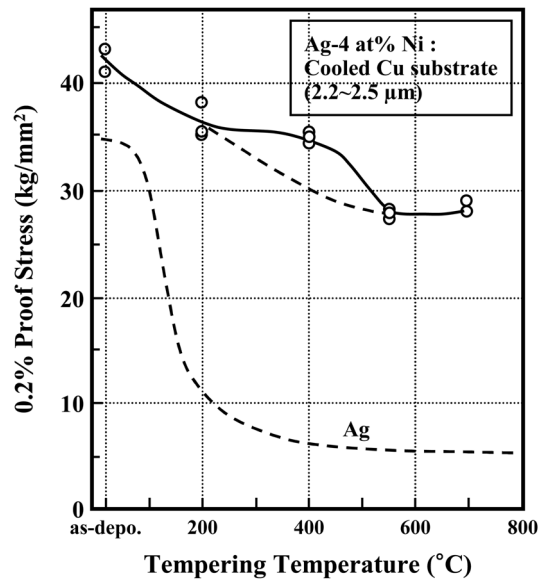


Fig. 12. Change of proof stress of a 4 at% Ni-Ag alloy deposited on a cooled copper substrate with tempering temperature. Tempering period : 1 hr.

내력의 변화이다. 400°C에서의 템퍼링처리로 연화가 정지된 것을 알 수 있다. Fig. 13은 템퍼링에 따른 격자정수의 변화이다. {111}과 {200}의 회절선으로 다른 격자정수를 얻었지만, 이 원인으로서 {200}

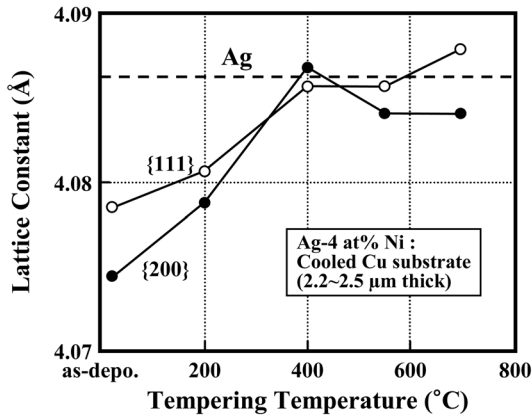


Fig. 13. Change of lattice constant of 4 at% Ni-Ag alloy with tempering temperature. Tempering period : 1 hr.

회절선의 폭이 상당히 넓기 때문이다. 200°C에서의 템퍼링처리에 의해 Ni의 석출이 일어나 Ag 고용체의 격자정수는 증가하며, 400°C에서 Ag상과 Ni상의 분리가 완료하는 것을 알 수 있다. 즉, Ni상의 석출이 완료한 시점에서 다시 연화가 시작되어 과시효단계로 되는 것을 알 수 있다. 4at.%Ni-Ag합금은 용점부근에서 어닐링처리를 하여도 내력이 28 kg/mm²의 높은 값을 유지하며, 분산강화형 합금으로서의 특성을 나타낸다.

3.3 Ag-C합금의 기계적 성질

Ag-C합금에 대해서는, 3at.%C 이상의 합금은 취약하여 인장시험이 불가능하였기 때문에 1at.% 및 2at.%C-Ag합금에 대해서만 기계적 성질과 템퍼링처리에 따른 강도변화를 측정하였다.

Fig. 14는 1at.% 및 2at.%C를 포함하는 Ag합금의 템퍼링에 따른 0.2% 내력의 변화이다. 200°C에서의 템퍼링처리에 의해 막은 최대 강도값을 나타내고 연화하지만, 용점부근에서 템퍼링처리를 하여도 25~30 kg/mm²의 높은 강도값을 나타내는 것을 알 수 있다. Fig. 15는 Ag-C합금의 온도에 따른 전기저항변화를 나타낸 것으로, 200°C에서 저항이 감소하는 것은 C의 석출에 의한 것이라고 생각할 수 있기 때문에 200°C에서의 강화는 C 입자의 석출에 의한 경화현상이라고 판단된다.

Fig. 16은 Ag 벌크시료에 대한 Petch의 직선과 본 연구에서 얻은 Ag-Ni, Ag-C합금의 내력을 플로

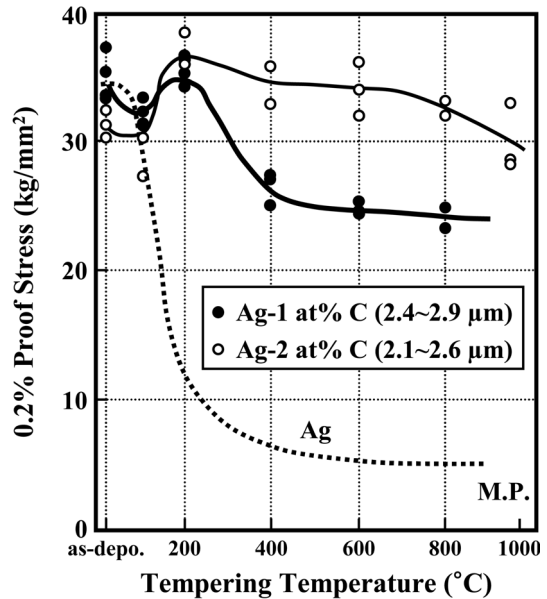


Fig. 14. Change of proof stress of 1 and 2 at% C-Ag alloys deposited on cooled substrates with tempering temperature. Tempering period : 1 hr.

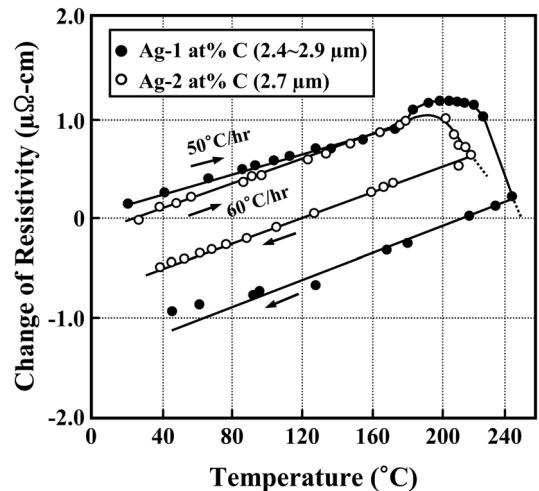


Fig. 15. Variation of resistivity of 1 and 2 at% C-Ag alloys with temperature.

팅한 것이다. $1/\sqrt{d} = 2.0\mu\text{m}^{-1/2}$ 부근의 내력은 직선보다 수 kg/mm² 높은 곳에 플로팅 되어 있다. 이것은 Ni, C 입자에 의한 분산강화라고 생각할 수 있는 점을 기술하면, 평균입자간격 λ 을 구하면 약 0.1 μm 이며, 시료의 막 두께 W 를 1000 Å으로 하고, 모든 Ni이 석출한다고 가정하여 용량%로부터

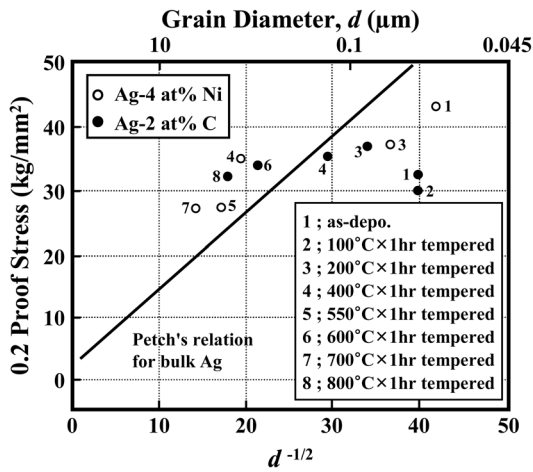


Fig. 16. Relation between proof stress and $d^{-1/2}$ (d : grain diameter) for silver and 4 at% Ni-Ag and 2 at% C-Ag alloys. The straight line shows the Petch's relation for polycrystalline bulk silver.

Ni입자의 평균직경 d 를 구하면 300 Å이 된다. 따라서 입의 슬립면 상의 입자간격 λ 는

$$\lambda \approx \lambda' \sqrt{W/d} = 0.1 \times \sqrt{1000/300} = 0.18(\mu\text{m})$$

가 된다. 그리고 내력에 관한 인자, 결정입도의 기여와 입자분산의 기여와는 서로 가산적이라고 가정하고, 입자는 Orowan의 by-pass기구[12]에 의해서 내력 향상에 기여한다고 가정하면, 입자분산강화 $\Delta\sigma$ (인장응력 증가분)는 다음식과 같다.

$$\Delta\sigma = \alpha\mu b/\lambda$$

여기서 μ 는 기지의 강성율로 $\mu_{Ag} = 3100 \text{ kg/mm}^2$, b 는 버거스벡터의 크기로 $b_{Ag} = 2.9 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $\alpha \approx 2$ 이며, λ 로서 0.17 μ 를 대입하면 $\Delta\sigma$ 는 약 10 kg/mm²이 된다.

결정입경이 0.1 μm 이하인 경우, 결국 Ag-Ni합금, Ag-C합금을 200°C 이하에서 템퍼링처리를 실시한 경우에는 고용강화 또는 입자분산강화의 기여가 포함되어 있다고 생각할 수 있음에도 불구하고, 내력은 pure Ag에 대한 Petch의 직선, 즉 입경의 기여만을 고려한 내력보다도 10 kg/mm² 정도 낮은 값을 나타낸다. 이 원인에 대하여 고찰하면, (1) 증착막의 매크로적인 내부응력 : 시료를 기판에서 박리하면, 막은 내부응력 때문에 휘어진다. 이것을 인장시험을

하기 때문에 내력이 저하하는 것을 생각할 수 있다. 그러나 막의 휘어진 곡률과 막 두께로부터 내부응력을 계산해 보면 1 kg/mm²이 되며, 이 값이 작은 것과 Petch의 직선상에 있는 Ag막에도 이 기여가 포함되어 있기 때문에, 이것을 내력저하의 주요 원인이라고 생각할 수 없다. (2) 마이크로적인 내부응력 : 결정입계는 자체 격자결함이며, 밀도가 매우 큰 경우는 결함의 비탄성거동 때문에 내력이 저하한다. 예를 들어, 가공한 재료 또는 마르텐사이트강은 비례한계나 항복점이 낮은 것은 잘 알려져 있는 사실이다. (3) 항복기구의 변화 : Petch의 가설[13]에 따르면 입계에 전위가 퇴적하여 응력집중에 의해 인접하고 있는 결정립 내에 소성변형이 일어난다. 또한, 결정립이 매우 미세한 경우는 이와 같은 전위의 퇴적-소성 전과기구의 발생여부가 문제이다. 초미세립 다결정의 항복이론[14, 15]에서는 퇴적기구에 의해 다른 구배를 갖는 단계형태의 곡선관계가 항복응력과 입경^{-1/2} 사이에 존재한다. 이 이론에 따르면, 입경이 작아지고, 퇴적기구가 변하는 것에 의해 Petch의 직선이나 곡선의 구배가 변하게 된다. 따라서 항복응력 또는 내력이 Petch의 관계로부터 편차가 발생하는 이유가 명백하지는 않지만, 입경을 미세화 하는 것에 의해 항복강도를 개선시키기 위해서는 입경이 0.1 μm 정도까지는 가능하지만, 그 이상 미세화 하면 강도는 오히려 저하할 가능성이 크다.

4. 결 론

Ag-Cu, Ag-Ni 및 Ag-C합금을 증착법으로 제작하여 템퍼링처리에 따른 기계적성질을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 증착법으로 제작한 합금은 템퍼링처리에 의해 시효경화성을 나타내었다. Ag-66at.%Cu합금은 150°C에서 1 hr 동안 템퍼링처리에 의해 최대강도 H_k 320 kg/mm², 냉각 글래스 기판에 증착한 Ag-40at.%Cu합금은 H_k 390 kg/mm²를 나타내었으며, Ag-4at.%Ni합금은 400°C, Ag-1~2at.%C합금은 200°C의 템퍼링처리에 의해 각각 Ni상 및 C상을 석출하여 경화한다.

2. X선 회절 측정으로부터 급냉응고 시킨 Ag-Cu합금은 α 상(Ag측 고용체)과 β 상(Cu측 고용체)으로

분리가 일어난 것이 확인되었고, 70 kg/mm²의 높은 내력을 나타내며 연성을 갖는 특징이 있다.

3. 증착법으로 제작한 Ag-Ni 및 Ag-C합금의 결정립은 0.1 μm 이하(Ag-Ni합금; 580 Å, Ag-C합금; 640 Å)이며, 0.1 μm 이상인 입경은 벌크상태의 Petch 관계를 그대로 적용할 수 있지만, 0.1 μm 이하의 초미세립인 경우의 내력은 Petch식에서 예측되는 값보다 저하하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. L. Havela, K. Miliyanchuk and J. Pesicka : Czech and Slovak Conf. on Magn., (2008) 247.
2. S. M. Winder and J. W. Bender : Carbon, **46** (2008) 940.
3. H. Fukanuma, R. Huang and Y. Tanaka : J. Thermal Spray Tech., **18** (2009) 965.
4. D. A. Wharton, P. W. Wilson and J. S. Mutch : Cryo Lett., **28** (2007) 61.
5. G. X. Wang and E. Matthys : Mater. & Manufact. Proc., **17** (2002) 67.
6. L. Kubicar : Mater. Sci. & Eng. A., **133** (1991) 755.
7. A. Khater and G. Barault : Int. J. Rapid Solidi., **8** (1994) 179.
8. W. Liu, G. X. Wang and E. F. Matthys : Thermal Processing of Materials; thermo-mechanics, controls, and composites, (1994) 21.
9. R. P. Elliott : *Constitution of Binary Alloys*, 1st Supplement, Mc Graw Hill (1965).
10. M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Edit., Mc Graw Hill (1968).
11. S. Mader : Thin solid films, **35** (1976) 195.
12. E. Orowan : Proc. Royal Soc. London. Series A, Math. & Phys. Sci., **316** (1970) 473.
13. N. J. Petch and E. Wright : Proc. Royal Soc. London. Series A, Math. & Phys. Sci., **370** (1980) 29.
14. J. Zerillif and R. W. Armstrong : Acta Metal., **40** (1992) 1803.
15. T. Y. Zhang and J. C. M. Li : Mater. Sci. & Eng., **142** (1991) 35.