

PAS법을 이용한 Ni기 비정질 분말의 소결

구자민 · 신기삼 · 김윤배* · 배종수** · 허성강†

창원대 나노·신소재공학부

*한국과학기술연구원 자성재료 그룹

**한국기계연구원 분말재료그룹

Sintering of Ni-Based Amorphous Alloy Powders by Plasma Activated Sintering Process

Ja Min Koo, Keesam Shin, Yoon Bae Kim*, Jong Soo Bae** and Sung Kang Hur†

School of Nano- and Advanced Materials, Changwon National University, Changwon Korea 641-773

*Magnetic Materials Group, KIST, Seoul Korea, 136-791

**Powder Metallurgy Group, KIMM, Changwon Korea, 641-831

(2005년 9월 1일 받음, 2005년 11월 7일 최종수정본 받음)

Abstract PAS(Plasma Activated Sintering) process was tried to apply for the fabrication of BMG(Bulk Metallic Glasses) of $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ and $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_3Sn_2$ from the as-atomized amorphous powder. Compressive strength for the BMG(bulk Metallic Glasses) of $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ were lower than those of BMG rods produced by warm extrusion, or copper mold casting method. Microstructural examination by optical microscope, SEM and EDS showed that oxidation had occurred during PASintering. In order to prevent the powder from the oxidation during PASintering, Ni coating for $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ amorphous powder by electroless-plating method was performed. Microstructural examination for Ni coated layers after PASintering indicated that the Ni coating had been so effective to prevent powder from oxidation during PASintering. Sintering behaviors of $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_3Sn_2$ represent the same as those of $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$.

Key words PAS(Plasma Activated Sintering), Ni based amorphous alloy, Electroless-plating.

1. 서 론

비정질은 결정재료에 비하여 경도가 높고 내마모성이 우수하며, 전기저항이 상당히 크다는 특징을 나타낸다. 따라서 이러한 특징들을 활용하여 다양한 새로운 용도가 개발될 가능성이 매우 높은 재료이다. 비정질중에서 Zr기 비정질이 GFA(Glass forming ability)가 우수하지만 Zr 원의 제한성 때문에 그 대신 Ni-, Fe-, Al-기 비정질이 개발되고 있다. 본 연구에서는 Ni기 비정질중 GFA가 우수하고, 다른 Ni-Nb-Cr-Mo-P-B합금에 비해 제조 공정이 단순하여 실용가능성이 큰 비정질 합금 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 및 이 합금중 Si의 일부를 Sn으로 대체한 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_3Sn_2$ 분말이 사용되었다.^{1,5)} Sn과 Si는 둘 다 주기율표 IV족에 속하지만, Sn은 Ni에 비하여 원자크기가 크고, Si는 크기의 차이가 크지 않지만, 다른 원소들과의 결합력이 커서 이들 원소중의 한 원소, 또는 두 원소를 동시에 적은 양을 첨가하면 ΔT_x 를 높이는 효과를 나타낸다. 그러

나, 두 원소는 용점이 다르고 원자크기도 다르므로 소결 특성의 차이를 나타낼 가능성이 있다.

비정질은 플라즈마 코팅에 의한 비정질 코팅층, 또는 급속냉각법으로 비정질분말로서는 제조가 가능하지만, 비정질 bulk의 제조는 통상적인 급속냉각법으로서는 극히 한정된 조성을 제외하고는 대부분의 경우 어렵다고 알려져 있다. 최근에는 비정질 분말을 warm extrusion하여 rod형상의 비정질bulk를 제조하는 법이 연구되고 있다.^{2,3)} 이 방법은 비정질 분말을 Cu와 같은 금속으로 canning하여 압출하므로 산화문제를 제거할 수 있으나, 압출할 수 있는 직경이 상당히 작다는 단점이 있다. 따라서 비교적 손쉬운 방법으로서, 비정질분말을 제조하고, 이를 소결시켜 비정질 bulk를 제조하는 방법이 계속적으로 연구되고 있다. 그러나, 이 방법은 큰 bulk의 제조는 불가능하나, 소결시 분말 표면이 산화되므로서 분말입자사이의 결합력이 약하게 되는 문제점을 해결하여야 한다. 또한 소결온도가 결정화온도보다 낮을 경우 비정질 분말의 소결이 이루어지지 않으며, 소결온도를 높이면 소결은 잘되지만 결정화되므로서 실질적으로 비정질 bulk로서 소결

†E-Mail : skhur@changwon.ac.kr

이 불가능하다는 문제를 내포하고 있어, 적절한 방법으로 소결온도를 낮추는 방법이 강구되어야 한다.

한편, 최근 개발된 특수 소결법의 하나인 PAS법^{6,9)}은 그 원리상, 통상적인 소결온도보다 훨씬 낮은 온도에서 소결이 가능하므로, 소결온도가 결정화 온도보다 낮아질 가능성이 커서 비정질 bulk의 소결에 적용될 수 있는 가능성이 매우 크다. 그리고, 통전 가열되므로 소결온도까지의 승온속도가 매우 빠르며, 다이 및 펀치가 수냉되므로 소결체가 급속히 냉각된다. 따라서, 소결체가 고온에서 유지되는 시간이 통상적인 소결법에 비하여 현저히 짧으므로 PAS소결시 비정질 분말의 결정화를 억제하는데 매우 효과적이다.^{7,9)} 또한, 통전시 micro-discharge 발생으로 표면 정화효과가 커서 산화가 심하게 발생되지 않는다고 알려져 있다. 그러므로, PAS법으로 비정질 분말을 소결할 경우, 비정질 bulk를 제조할 수 있는 가능성이 크다는 예측을 할 수 있다.

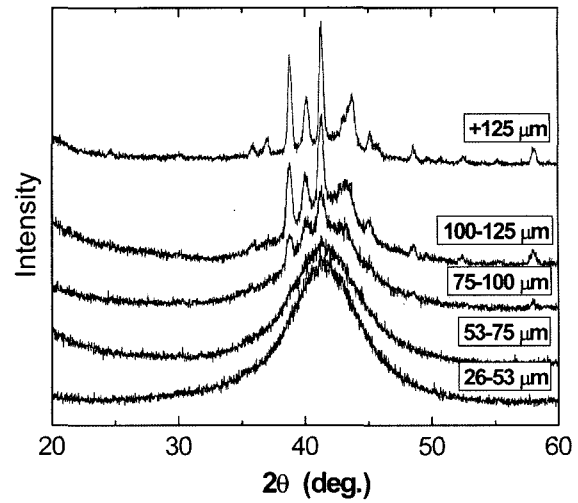
또한, 비정질 bulk소결시 분말의 산화여부가 소결양상 및 특성에 큰 영향을 미치므로, 미 코팅 분말에 대한 소결중의 산화는 물론, 내산화성이 큰 Ni을 코팅한 비정질 분말에서의 산화 및 소결양상도 조사하고자 하였다.

따라서, 본 연구에서는 활성원소인 Si, Ti 등이 포함된 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 과 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_3Sn_2$ 비정질 분말을 PAS 소결법으로 비정질 bulk를 제조할 수 있는지의 가능성을 조사하고, 비정질에 대한 PAS소결시 미 코팅분말과 Ni 코팅분말에서 산화현상과, 코팅분말의 Ni코팅층과 비정질 사이의 확산도 관찰하고자 하였다.

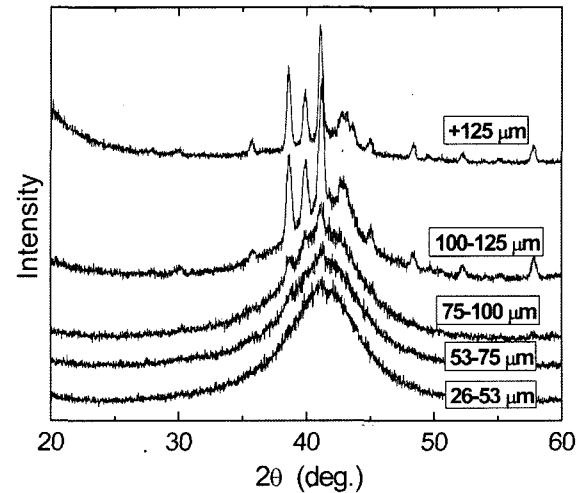
2. 실험 방법

2.1 분말의 제조

분말의 종류는 4원계인 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ alloy와 5원계인 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_3Sn_2$ alloy 두 가지이며, 그 조성 및 제반 특성은 다음 Table 1과 같다. 이 두 종류의 비정질 분말들은 Atomizing법으로 제조되었으며, Fig. 1에 나타난 XRD 분석 결과처럼 $75 \mu m$ 이하의 크기의 분말들이 비정질 상태이고, 그 크기 이상의 분말들은 결정화되었으며, 본 연구에서는 $75 \mu m$ 이하의 크기의 비정질 분말들이 사용되었다. Fig. 2에는 두 분말의 DSC 실험 결과를 나타냈다. Table 1에 나타난 것처럼 ΔT_x 는 두 분말사이 큰 차이가 없었다.



(a) $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ powder



(b) $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_3Sn_2$ powder

Fig. 1. XRD patterns of as-atomized $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ and $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_3Sn_2$ alloy powder with various particle size ranges.

2.2 분말의 코팅

PAS 소결시 코팅된 분말에서의 산화양상, 코팅된 분말의 접합상태, 비정질 기지로부터 코팅층으로의 확산등을 조사하기 위하여 무전해법으로 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 비정질 분말에 내산화성이 큰 Ni을 코팅하였다. 코팅 전처리로서 초음파 세척후 $SnCl_2$ 로 민감화처리를 하고, $PdCl_2$ 로 활성화처리를 행한 후, 무전해 도금법으로 분말 표면

Table 1. Composition and the physical properties of Ni-base powder.

	Composition (At.%)	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT_x (°C)	Average particle size(μm)
1	$Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$	560	614.5	54.5	68
2	$Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_3Sn_2$	555	613	58.0	66

T_g : glass transition temperature, T_x : crystallising temperature, $\Delta T_x = T_x - T_g$

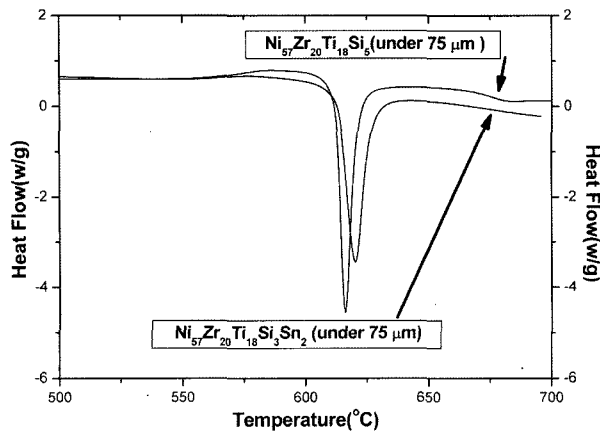


Fig. 2. DSC heating traces of $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ and $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_3Sn_2$ amorphous powder.

Table 2. Electroless plating condition.

Material for plating	Ni
Temp.(°C)	85
PH	4.5
Solution	$NiSO_4 \cdot H_2O$
Reductant	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$
Stabilizer	Commercial product

에 코팅을 실시하였으며, 무전해 코팅조건은 다음 Table 2와 같다. Ni 코팅층의 두께는 평균 $0.5 \mu m$ 이었다.

2.3 PAS 소결

비정질 분말은 PAS장치⁶⁾를 사용하여 소결되었다. 소결방법은 먼저 DC Pulse를 가하여 초기활성화 시킨 후 (presintering stage), 직류(DC)를 직접 분말에 가하여 소결을 실시하였으며(sintering stage), 전 소결공정중 40MPa의 압력이 부하되었다. 초기활성화 및 소결조건은 Table 3에 각각 나타냈다. 소결용 다이 및 펀치점 전극재료로서는 그래파이트(Graphite)를 사용하였다. 온도조절은 optical pyrometer로 그래파이트 다이 표면 중심부에서 측정된 온도를 바탕으로 이루어 졌다. 1차 소결은 초기활성화 시간을 10분으로 고정시키고, 소결온도 400~800°C, 소결시간 1분~20분의 조건에서 20 mmφ×2 mm t의 디스크형으로 소결하였으며, 2차 소결은 1차 소결결과를 바탕으로 소결온도 550°C, 소결시간 10분으로 고정하고, 초기활성화시간을 1~20분 사이로 변화시켰으며, 분말을 절

약하기 위하여 밀도, 경도 및 조직조사용 시편은 9 mmφ×(1~2)mm t로, 고온압축시험용시편은 9 mmφ×15mm t의 디스크로 소결하였다. 초기 활성화시 온도는 약 400°C 정도이다.

한편, PAS소결법에서는 대기중에서도 소결이 가능하지만, 진공중에서의 소결시 소결체의 특성이 보다 우수하다고 알려져 있어^{6,9)} 본 실험에서는 10^{-2} mmhg의 진공도를 유지하였다.

2.4 소결체에 대한 각종 물성 측정 및 조직시험

소결된 시편은 5 ml HF, 2.5 ml HNO₃, 200 ml methanol로 에칭한 후 광학현미경 및 SEM으로 미세조직을 관찰하여 치밀화 정도, 입계 접합상태, 산화물 등을 조사하였으며. XRD 및 TEM으로 결정화여부를 조사하였다. 또한, Archimedes법으로 밀도를 측정하고, Vickers 경도계로 미소경도를 측정하였다. 고온압축시험은 Thermec-Master를 사용하여 550, 570, 590°C(Tg부근의 온도)에서 0.001 mm/min의 속도로 실시하였다. 균열전파 양상은 시편에 굽힘응력을 가하여 부분적으로 파단시킨 후 파면은 SEM으로, 단면부위는 광학현미경으로 관찰하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

본 논문에서 기술되는 소결온도는 optical pyrometer로 그래파이트 다이 표면 중심부의 온도를 측정된 값을 나타낸다. PAS장치의 특성상, 소결 분말을 담고 있는 그래파이트 다이 및 펀치들은 물론, 분말자체에도 DC전류가 직접 흘러 Joule열이 발생되어 자체 발열되므로, 소결분말의 저항에 따라 소결시 분말자체의 온도는 그래파이트 다이온도와 다를 수 있다.¹⁰⁾ 또한, 그래파이트 다이의 표면은 내부에 비해 빨리 냉각되어 내부보다 온도가 낮게 나타나므로, 내부와의 온도차이가 발생된다. 따라서, PAS에서는 정확한 온도 측정 및 조절이 매우 어렵다. 그러므로 이 논문에서 기술된 소결온도는 소결온도의 상대적인 비교에만 사용이 가능하며, 다른 온도 데이터와의 절대적 비교에는 사용할 수 없다. 예를 들면, PAS 소결결과로 결정된 결정화온도 550°C를 Table 1의 결정화 온도 613.5°C와 직접비교할 수 없다.

3.1 Ni₅₇Zr₂₀Ti₁₈Si₅분말의 PAS소결

4원계인 Ni₅₇Zr₂₀Ti₁₈Si₅에 대해서 1차소결을 실시한 결

Table 3. Typical PASintering conditions of $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ alloy powder.

Stage	Specimen Size	Voltage (V)	Current(A)	Holding time	Applied pressure (MPa)	On-off duration
Pre-sintering	20 mmφ×2mm t	2	500	1min. to 20min	30	8.5ms
Sintering	9 mmφ×2mm t	5	2500	1 to 10min.	30	8.5ms

과 Fig. 3,4처럼 550°C에서 600°C사이에서 경도, 밀도 및 경도가 급격히 증가하다가, 600°C 이상에서는 거의 일정한 값을 나타냈다. 따라서, 550°C 부근에서 소결이 급속히 진행됨을 알 수 있었다. 이 결과를 바탕으로, 소결 온도 550°C에서 소결시간을 변화시키면서 실험한 결과, Fig. 5처럼 550°C에서 10분까지는 결정화되지 않았으나, 30분 경과된 경우에는 결정화되었다. 따라서 비 결정화 한계조건이 550°C, 10분임을 알 수 있었다.

2차소결에서는 1차소결결과를 바탕으로 소결조건을 550°C, 10분으로 고정시키고, 초기활성화시간(presintering time)의 영향을 조사하였다. 그 결과, 밀도의 경우에는 Fig. 6처럼 초기활성화시간에 무관하게 7.4(g/cm³)로 이른 밀도의 99.5%이상을 나타낸 반면에, 경도는 Fig. 7에 나타난 것처럼 초기활성화 시간이 증가할수록 감소하다가 10분이 경과되면 Hv760 정도의 일정한 값을 나타냈다. 한편, 파괴인성은 Fig. 8에 나타난 것처럼 초기활성화 시간이 증가할수록 증가하다가 10분부터 5.4 MPam^{1/2}로 최고값을 나타냈다. 그리고 파괴인성의 경우 인가하중

1.0 kg보다 0.5 kg에서 파괴인성치가 더 낮게 나타났다. 위의 결과들로 부터 초기활성화 시간 10분의 경우 경도는

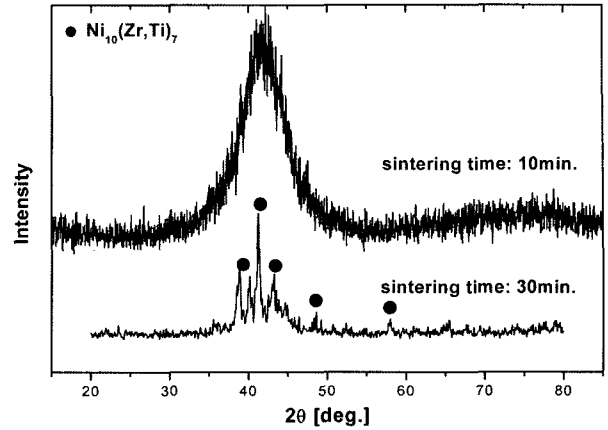


Fig. 5. XRD patterns of the Ni₁₀Zr₂₀Ti₁₈Si₅ BMG sintered at 550°C for 10 and 30 min.

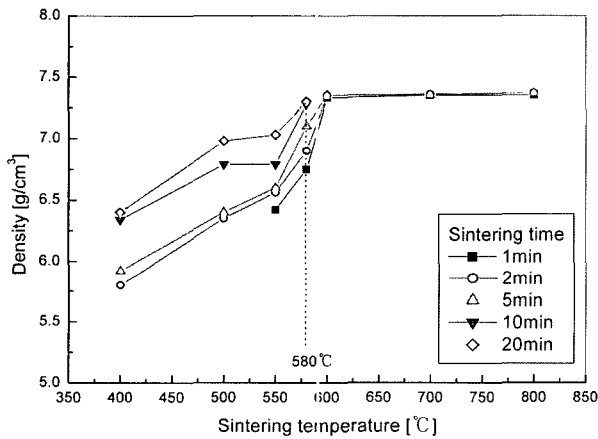


Fig. 3. Densities with a variation of sintering temperatures and holding times of Ni₅₇Zr₂₀Ti₁₈Si₅ BMG.

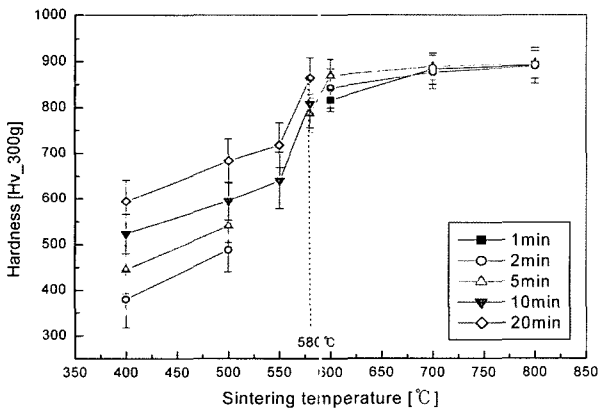


Fig. 4. The relationship of hardness and sintering temperatures and holding times of Ni₅₇Zr₂₀Ti₁₈Si₅ BMG.

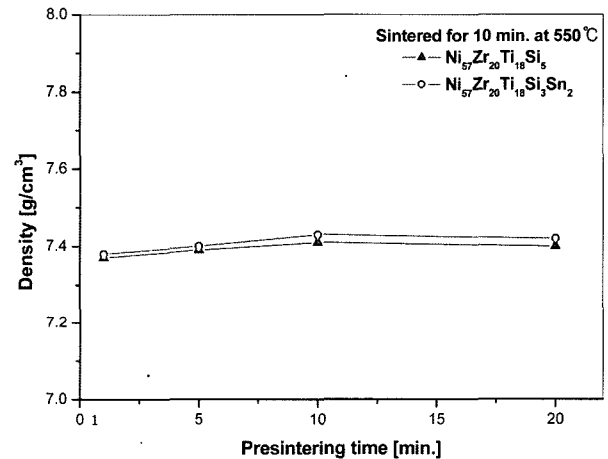


Fig. 6. The relationship of densities and presintering time of the BMG sintered at 550°C for 10 min.

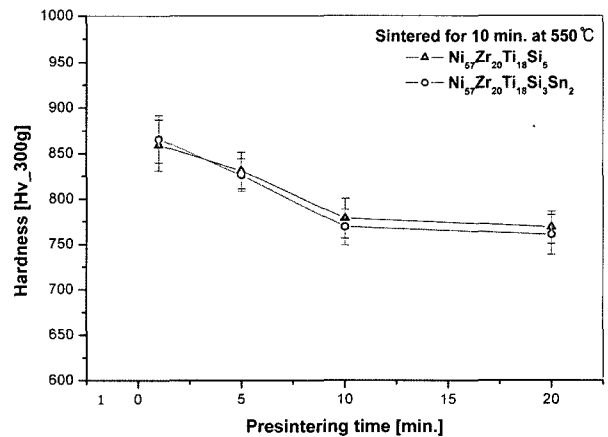


Fig. 7. The relationship of hardness and presintering time of the BMG sintered at 550°C for 10 min.

약간 낮지만, 파괴인성이 최고치를 나타내며, Fig. 9처럼 치밀도도 가장 높으므로, 초기활성화 시간 10분, 소결 온도 550°C에서 10분의 소결 조건이 적정 PAS소결조건으로 확인되었다.

일반적으로 PAS소결시 초기활성화 단계에서는 분말간

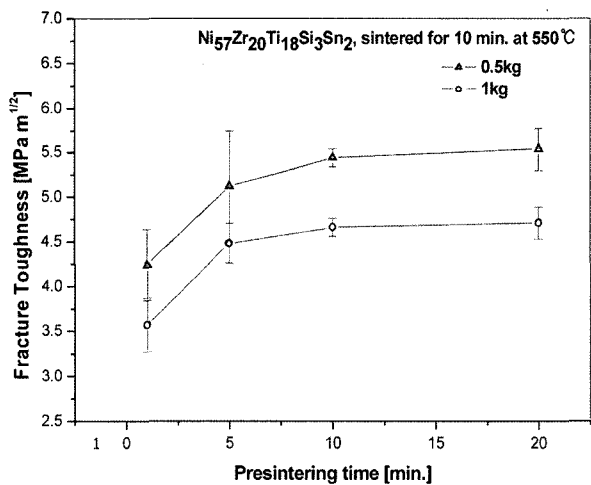
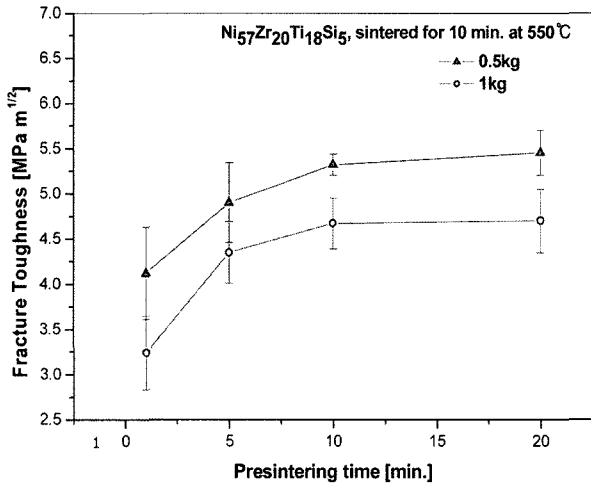


Fig. 8. The relationship of the fracture toughness and presintering time.

에 Neck들이 형성되고, 소결단계에서 본격적으로 확산이 진행되어 소결이 완료되며, 초기활성화 단계에서는 Micro-discharge가 발생되어 표면이 정화(Surface cleaning)되므로 소결을 촉진시키는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 초기활성화 단계에서는 분말이 400°C 정도로 가열되므로 550°C의 소결단계에 비하여 온도가 낮아 산화정도가 덜 심하리라 생각된다. 따라서, Fig. 7,8에 나타난 것처럼, 초기활성화단계에서 시간이 경과되면 경도가 초기에는 감소하다가 10분이상 경과시 밀도가 거의 일정한 값을 나타내고, 파괴인성은 반대로 증가하는 현상은 분말제조시 급냉효과로 경화된 분말입자가 400°C 정도로 유지되는 초기 활성화 단계에서 어닐링 효과를 나타냈기 때문으로 추정된다. 경도가 저하하는 대신 파괴인성은 증가하였으므로 산화효과는 아닌 것으로 추정된다.

Fig. 10에 적정조건으로 소결한 소결체의 압축곡선을 나타냈다. 상온에서는 압축강도 400MPa, 550°C에서 610 MPa, 결정화된 온도 이상인 570°C에서는 520 MPa, 590°C에서는 480 MPa로 나타났으며, 이들 값은 Hot Pressing된 시편에서의 압축강도 1.0 GPa¹¹⁾ 및 injection casting으로 제조된 rod의 2.6 GPa,¹²⁾ 냉간압연에 의한

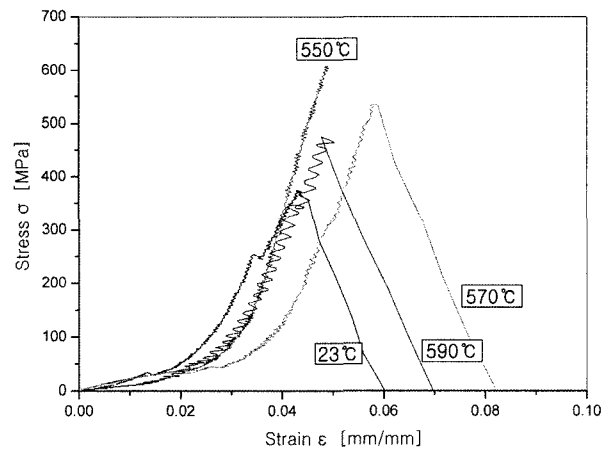


Fig. 10. Compression curves of Ni₅₇Zr₂₀Ti₁₈Si₅ BMG sintered at 550°C for 10 min.

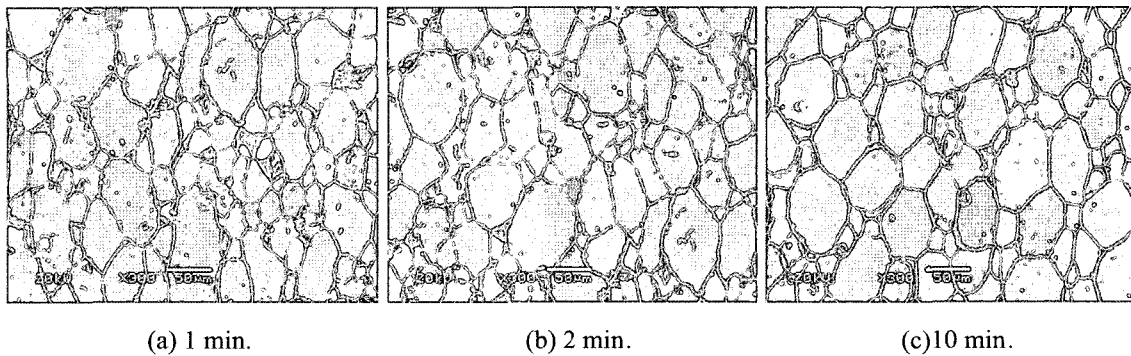


Fig. 9. Microstructures of Ni₅₇Zr₂₀Ti₁₈Si₅ BMG sintered at 550°C for 10 mins with a variation of presintering time.

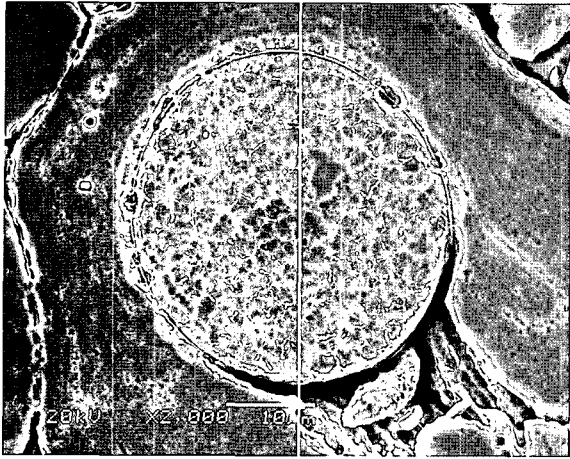
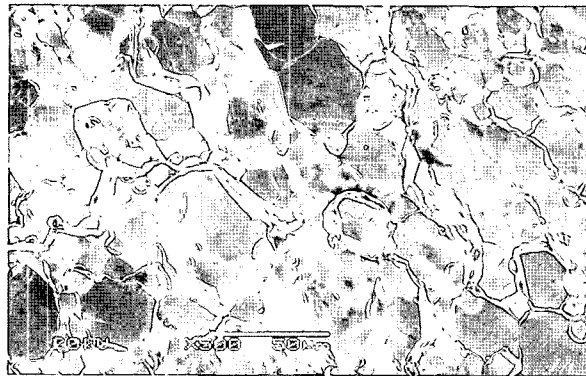


Fig. 11. Oxides at the interface between the powder particles of the $\text{Ni}_{57}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{18}\text{Si}_5$ BMG.

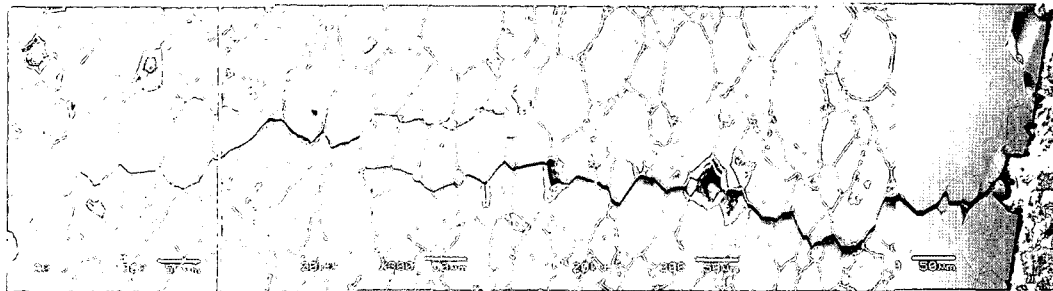
2.0 GPa^{13} 에 비하여 비교적 낮은 값을 나타냈다. 또한 T_g 가 560°C 이므로 이 온도범위에서 압축시 소성 변형이 일어나리라 예측하였으나, 압축곡선에 나타난 것처럼 소성 변형이 거의 발생되지 않았다. 미세조직관찰 결과 Fig. 11 처럼, 소결체의 분말입자의 접합계면에서 얇은 산화막이 관찰되므로서, 10^{-2} mmHg 로 유지되는 진공분위기에서는

PAS 소결중에 분말이 산화된다는 것이 나타났다. 이러한 결과는 본 실험에서 사용한 대로 유지되는 진공분위기 조건에서 $\text{Ni}_{57}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{18}\text{Si}_5$ 분말을 PAS소결할 경우 산화가 발생되므로, PAS소결시 적절한 산화 억제 대책이 강구되어야 할 필요가 있음을 나타낸다. 그리고, Fig. 12에 나타난 것처럼, 대부분 분말입자들의 접합계면을 따라 균열이 전파된 것이 관찰되었다.

Fig. 11에서 관찰되는 산화층은 소결시 생성된 것으로 추정되며, 소결시 분말표면에 산화층이 생성되면, 이 산화층이 분말 입자들사이의 확산을 억제하므로, 입자간 결합력이 낮게 된다.²⁾ 그럼에도 불구하고, 소결시 가해지는 압력에 의해, 입자와 입자들이 소성변형되면서 입자들끼리 기계적으로 밀착되므로서, 밀도에는 큰 영향을 나타내지 않을 것이다.⁵⁾ 따라서, PAS소결시 분말 계면이 산화되면, 밀도는 정상적으로 나타나면서도, 계면 접합강도가 불량하여, 압축강도가 warm extrusion한 경우의 값^{2,3)}보다 상대적으로 낮게 나타나고, 과단도 분말입자의 접합계면에서 발생된 것으로 생각된다. 일반적으로 비정질은 multiple shear band가 형성되면서 취성파단되는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 한편, 압축곡선이 특이한 serration 양상을 나타내는 것은 입계에 존재하는 산화층 때문에 입계파단이 발생되기 때문인 것으로 추정된다.



(a) Fracture surface of a compression test specimen



(b) Crack propagation along the interface between powder particles

Fig. 12. Fracture of the $\text{Ni}_{57}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{18}\text{Si}_5$ BMG.

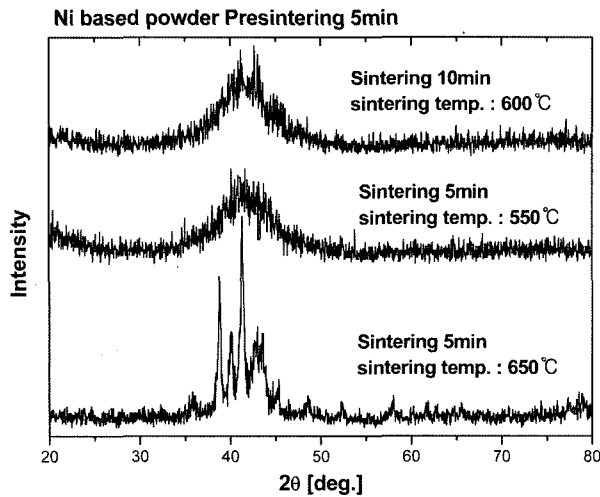


Fig. 13. XRD patterns of Ni-coated $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ BMG sintered at various conditions.

3.2 Ni 코팅 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 비정질 분말의 PAS소결

Ni코팅된 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 분말의 경우 XRD로 확인한 결과 550~600°C에서 5분 소결한 경우, Fig. 13과 같이 비정질 상태를 유지하고 있었으나, 550°C, 10분, 600°C 30분동안 소결한 경우에는 결정화되어 550~600°C에서 5분정도가 비결정 한계소결조건임이 나타났다.

따라서, 코팅된 분말의 비결정 한계소결조건은 비코팅제의 적정소결조건과 근사한 것으로 나타났다. 한편, Fig. 14(A)의 SEM사진에 나타난 것처럼 분말 계면에서는 산화층이 관찰되지 않았고, 분말사이의 접합양상도 양호하였으며, Fig. 14(B)의 EDS 분석결과에 나타난 것처럼 Zr을 제외한 나머지 주요원소인 Ti, Si, Sn 등이 분말계면층으로 거의 확산되지 않았음을 알 수 있었다. 소결체의 밀도 및 경도는 Table 4에 나타난 것처럼, 비코팅제보다 약간 낮게 나타났다.

한편, Ni 코팅한 분말의 경우, 분말 계면의 SEM사진에서도 산화층이 관찰되지 않았으며, EDS분석결과도 산소는 분말입자 계면이나, 분말내부가 거의 비슷한 상태이므로 계면에서 심한 산화가 발생되지 않았다는 것을 보여주고 있다. Ni층에서의 Ti, Si 등의 분포도 기지보다 현저히 낮게 나타났으므로, PAS소결시 소결시간이 짧기 때문에, Ni코팅층으로 대부분의 원자들의 확산이 억제되어 산화가 거의 발생되지 않은 것으로 판단된다. 예외적으로 Zr의 비율이 약간 높기는 하나, Zr은 내산화성이 매우 우수하여 산화가능성이 적어 문제가 되지 않는다. 따

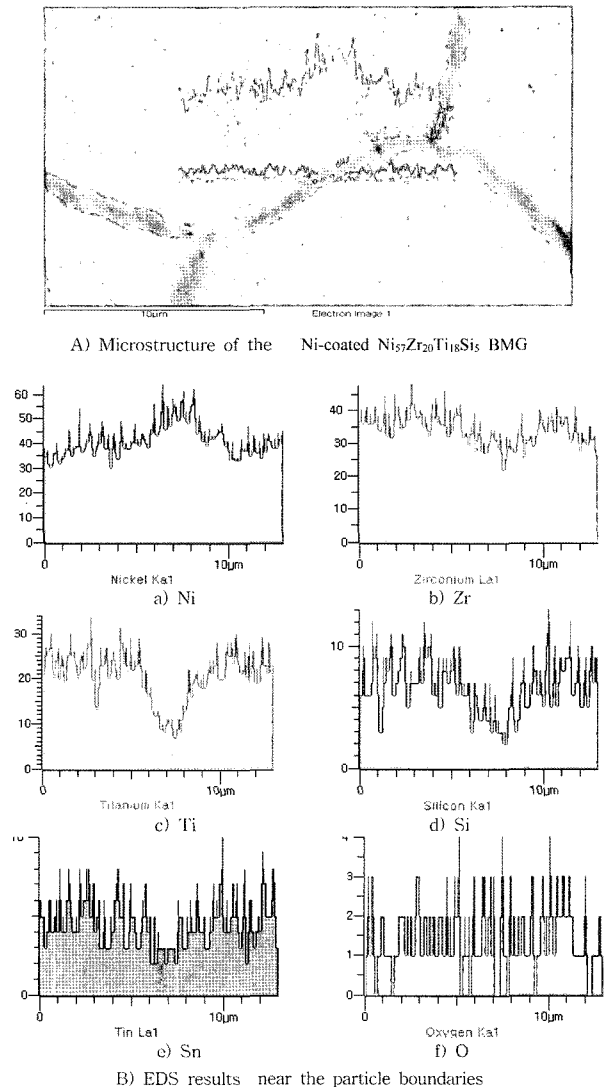


Fig. 14. Content of the various elements on the Ni-layer of Ni-coated $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ BMG.

라서, 비정질에 Ni 코팅한 분말을 PAS법으로 소결시 분말입자 접합계면에서의 산화가 현저히 감소되어 소결된 bulk의 접합상태가 개선되어 압축강도의 향상이 기대된다. 물론, Ni코팅층이 자기적 특성에는 상당한 영향을 미칠 가능성이 있지만, Ni 코팅층의 두께가 얇으므로, 기계적 물성에는 큰 영향을 미치지 않으리라 판단된다. 한편, Ni 코팅 분말의 물성 실험결과는 소결체의 밀도 및 경도가 코팅되지 않은 분말에 비해 낮게 나타나서, 적정

Table 4. PASintering conditions for Ni coated powders and the properties of the sintered.

Temp. (°C)	Preheating (min.)	Heating time (min)	Sintering time (min)	Density (g/cm ³)	Hv 300 gr	Remark
550	5	1	5	7.000.46	63769	Amorphous
550	5	1	10	6.700.36	Crystallized	

코팅두께, 코팅재료가 코팅분말의 소결시 미치는 영향에 대해서는 좀더 깊은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

3.3 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_3Sn_2$ 의 소결특성

ΔT_x 가 증가하면 GFA도 증가한다. 따라서, Table 1처럼 두 종류의 비정질합금의 T_g , T_x , ΔT_x 가 큰 차이가 없으므로, $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 의 직접 소결조건을 그대로 적용하여 소결한 후 기계적 특성을 측정하였다.

Sn과 Si는 둘 다 주기율표 IV족에 속하지만, Sn은 Ni에 비하여 원자크기가 큰 반면에, Si은 작지만, 다른 원소들과의 결합력은 Si가 크다. 그러므로, 이들 원소중의 한 원소, 또는 두 원소를 동시에 적은 양을 첨가하면 ΔT_x 를 높이는 효과를 나타낸다고 한다.¹⁴⁾ 그러나, $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 에서의 Si 2%를 Sn으로 대체한 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_3Sn_2$ 분말의 물성은 Table 1에 나타난 것처럼 큰 차이가 없었으나, 소결시에는 Sn의 확산양상, 용점등이 Si와 다르므로 소결에 영향을 미쳐 소결체의 물성이 차이를 나타낼 수 있다고 기대했었으나, Fig. 6,7,3에 나타난 것처럼 밀도, 경도, 파괴인성치에서 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 과 큰 차이를 나타내지 않았다.

4. 결 론

PAS를 이용하여 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 비정질분말과 Ni코팅한 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 비정질 분말 및 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_3Sn_2$ 을 PAS로 소결하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소결체에 대한 밀도, 경도 및 조직사진 검토결과로부터 PAS를 이용하여 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 및 비정질분말을 소결하는 적정조건은 초기활성화 10분, 소결온도 $550^\circ C$ 에서 10분으로 나타났다. 이때 소결체의 밀도는 이론밀도의 99.5% 이상을 얻을 수 있었으며, 경도는 Hv700으로 나타났다.

2. 본 연구에서 사용된 $10^{-2} mmHg$ 로 유지되는 진공분위기의 PAS소결에서는 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 비정질소결시 그 분말계면에 산화층이 형성되어 산화방지책이 필요한 것으로 나타났다.

3. Ni코팅한 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 비정질 분말의 비정질 소결조건은 $600^\circ C$ 5분이 상한선으로서 As-atomized분말과 유사하였다. 한편, 소결체의 Ni 코팅 분말입자 접합계면에 산화물층이 존재하지 않았고, Ni 코팅층에서의 산소 함량이 증가하지 않았으므로, PAS소결시 Ni 코팅이 산

화방지책으로서 효과적이었음을 알 수 있었다.

4. $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 비정질의 Si의 2%를 Sn으로 대체한 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_3Sn_2$ 비정질 소결체의 기계적 특성 및 물성은 $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_5$ 소결체와 거의 유사한 값을 나타냈다.

감사의 글

이 논문은 차세대 소재성형 사업 및 창원대 중점연구소 과제(2003년도) 지원으로 이루어져 졌으며, 연구비 지원에 대해 차세대 소재 성형 사업단 및 창원대에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Yi, J. K. Lee, W. T. Kim and D. H. Kim, Journal of Non-crystalline Solids, **291**(1-2), 132 (2001).
2. D. H. Bae, M. H. Lee, S. Yi, D. H. Kim and D. J. Sordelet, Journal of Non-crystalline Solids, **337**(1), 15 (2004).
3. D. H. Bae, M. H. Lee and D. H. Kim, Applied Physics Letters, **83**(12), 2312 (2003).
4. M. H. Lee, D. H. Bae, W. T. Kim, D. H. Kim, E. Rozhkova, P. B. Wheelock and D. J. Sordelet, Journal of Non-crystalline Solids, **315**(1-2), 89 (2003).
5. M. H. Lee, J. Y. Lee, D. H. Bae, W. T. Kim, D. J. Sordelet and D. H. Kim, Intermetallics, **12**(10-11), 1133 (2004).
6. E. Fleury, J. H. Lee, S. H. Kim, J. S. Kim and D. H. Kim, Met. & Metall, Trans A, **34A**, 841 (2003).
7. Masao Tokita, Journal of Soc. of Powder Technology Japan, **30**(11), 790 (1997).
8. Mizushima Takao, Kozima Akinobu, Makino Akihiro, Inoue Akihisa, Masumoto Ken Proc. of IMR Workshop for the Spark Plasma Sintering, Tohoku Univ. Sendai, Sept. 12th, 23 (1996).
9. Yoon Bae Kim, Private communication.
10. Joanna R. Groza, ASM Handbook Vol.7, ASM International, 583 (1998).
11. X. Wang, I. Youchi, A. Inoue, Y. H. Kim and I. B. Kim, Mater. Trans JIM, **38**, 1130 (1997).
12. M. H. Lee, J. S. Park, J.-H. Kim, D. H. Bae, W. T. Kim and D. H. Kim, Materials Letters, **58**(26), 3312 (2004).
13. Washimi shinich, Proc. of IMR Workshop for the Spark Plasma Sintering, Tohoku Univ. Sendai, Sept. 12th, 5 (1996).
14. S. Yi, T. G. Park and D. H. Kim, J. Mater. Res., **115**(11), 2425 (2000).