

방전플라즈마 소결법에 의한 비정질/비정질 복합재의 제조

이진규*

한국생산기술연구원 신소재본부

Fabrication of Metallic Glass/metallic Glass Composites by Spark Plasma Sintering

Jin Kyu Lee*

Advanced Materials Division, Korea Institute of Industrial Technology,
Songdo-dong, Incheon 406-840, Korea

(Received November 26, 2007; Accepted December 18, 2007)

Abstract The Cu-based bulk metallic glass (BMG) composites containing Zr-based metallic glass phase have been consolidated by spark plasma sintering using the mixture of Cu-based and Zr-based metallic glass powders in their overlapped supercooled liquid region. The Zr-based metallic glass phases are well distributed homogeneously in the Cu-based metallic glass matrix after consolidation process. The successful consolidation of BMG composites with dual amorphous phases was corresponding to the sound viscous flow of the two kinds of metallic glass powders in their overlapped supercooled liquid region.

Keywords : Bulk metallic glass, Composite, Dual amorphous phases, Powder

I. 서 론

벌크 비정질 합금은 고유의 원자배열에 의한 고강도, 내식성, 내마모성, 우수한 자기적 특성 등을 가지고 있으나, 상온에서 변형시 국부적인 응력집중에 의하여 전단 띠의 형성과 동시에 전파가 일어남에 따라 소성변형영역이 없이 갑작스런 파괴가 일어나는 단점이 있다. 이러한 제한된 인성은 벌크 비정질 재료의 구조재료 및 산업적 소재로서의 활용에 제약이 되어왔으며 이러한 단점을 해결하기위하여 벌크 비정질 합금을 복합재료화하여 연성 및 인성을 향상시키고자 하는 연구가 다양한 방법으로 진행되어 왔다. 벌크 비정질 기지에 화학적인 단범위 규칙성을 가지는 나노 크기의 입자 또는 마이크로 크기의 제 2상을 석출시키는 in-situ 방법과¹⁻³⁾ 벌크 비정질 기지 내에 마이크로 크기의 제 2상을 ex-situ 방법으로^{4,5)} 분산시켜 전단 띠의 생성과 전파를 제어함으로써 기계적 특성을

향상시키고자 하는 연구가 진행되어 왔다.

최근에 개발된 Cu-, Ni-, Zr-계 등의 비정질 합금은 넓은 영역(50 K 이상)의 과냉각액상영역이 존재하므로 분말성형법을 이용하여 비정질 분말에 제 2상을 혼합한 후 비정질 분말의 점성유동을 이용하여 과냉각액상영역에서 성형하여 벌크화하는 것이 가능하다. 분말성형법에 의한 벌크 비정질 복합재의 제조는 크기나 모양이 제약이 주조법에 비하여 상대적으로 적으며, 다양한 제 2상을 선택할 수 있는 장점이 있으므로 최근에 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{6,7)}. 첨가되는 제 2상으로는 전단 띠의 생성처로 작용할 뿐만 아니라 자체의 연성에 의한 연성을 부여할 수 있는 동, 황동 등의 연성의 분말 등이 사용되어 왔다. 그러나 이러한 연성의 분말이 제 2상으로 첨가되는 경우 전단 띠의 생성처로 작용하여 다중 전단 띠를 형성함으로써 연성은 증가하지만 제 2상 자체의 연성에 의해 강도는 감소하게 된다. 이와 반대

*Corresponding Author : [Tel : +82-32-8500-408; E-mail : jklee@kitech.re.kr]

로 WC, SiC 등의 경질의 제 2상이 첨가되는 경우는 비정질 분말의 과냉각액상영역 온도에서 성형하는 동안 제 2상은 변형되지 않으므로 비정질과 제 2상의 계면특성이 저하됨에 따라 전단 띠의 생성 및 전단 띠의 전파 억제에 의한 연성의 증가 및 제 2상 자체 강도에 의한 강도의 증가가 효과적이지 못한 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해 본 연구에서는 비정질 기지와 조성이 다르고 과냉각액상영역이 겹치는 비정질 분말을 제 2상으로 선택한 후, 두 종류의 비정질 분말의 중복된 과냉각액상영역 온도에서 비정질의 점성유동을 이용하여 성형하여 새로운 형태의 벌크 비정질 복합재를 제조하고자 하였다.

본 연구에서는 Cu계 비정질 분말을 기지로 하고 제 2상으로 Zr계 비정질 분말을 선택하여 기계적 혼합 후 방전플라즈마 소결법에 의해 벌크 비정질 복합재를 제조하고, 미세조직 및 성형특성을 분석하였다.

II. 실험 방법

$\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}(\text{at}\%)$ 과 $\text{Zr}_{62}\text{Al}_8\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{17}(\text{at}\%)$ 조성의 비정질 분말을 제조하기 위해 진공플라즈마용해(Vacuum Plasma Melting) 장비에 의해 제조된 모합금을 진공 가스분무 장치(Gas atomizer)의 용해 챔버에 장입하여 1350~1450°C에서 재용해 후, 가스분무하여 비정질 분말을 제조하였다. 가스분무를 통해 제조된 90 μm 이하의 Cu계 비정질 분말과 Zr계 비정질 분말을 각각 9:1, 8:2, 7:3의 부피비율로 turbulent mixer기를 이용하여 혼합한 후, 분말을 초정몰드에 장입 후 방전플라즈마 소결장치를 이용하여 벌크 형태로 성형하였다. 성형시 압력은 600 MPa 이었으며, Cu계 비정질 분말과 Zr계 비정질 분말의 중복된 과냉각 액상 영역(supercooled liquid region)인 720 K의 온도에서 60 초 동안 성형하여 직경 13 mm, 두께 5 mm 형태를 가진 디스크 형태의 시편을 제조하였다.

제조된 비정질 분말 및 성형체의 구조분석을 위해 X-선 회절분석(XRD)을 행하였으며, 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 미세조직을 관찰하였다. 시편의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g), 결정화 온도(crystallization temperature, T_x) 및 결정화시 열량변화(H)는 시차열분

석기(DSC)를 사용하여 측정하였으며, 과냉각액상영역에서의 점성특성을 알아보기 위해 열기계적 분석기(Thermomechanical analyzer, TMA)를 이용하여 특성분석을 행하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 가스분무에 의해 제조된 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 및 $\text{Zr}_{62}\text{Al}_8\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{17}$ 비정질 분말의 형상을 보여주고 있다. 두 종류의 비정질 분말 모두 진구 형태의 깨끗한 표면을 보여주고 있으며, 작은 위성 분말들이 존재하는 것을 관찰할 수 있다.

그림 2는 제조된 Cu계 비정질 분말과 Zr계 비정질 분말의 시차열분석 곡선을 보여주고 있다. Cu계 비정질 분말의 경우, 비정질 천이현상을 나타내는 흡열곡선 후 결정화에 의한 두 개의 연속적인 발열 피크를 보여주고 있으며, 유리전이온도 T_g 는 716 K,

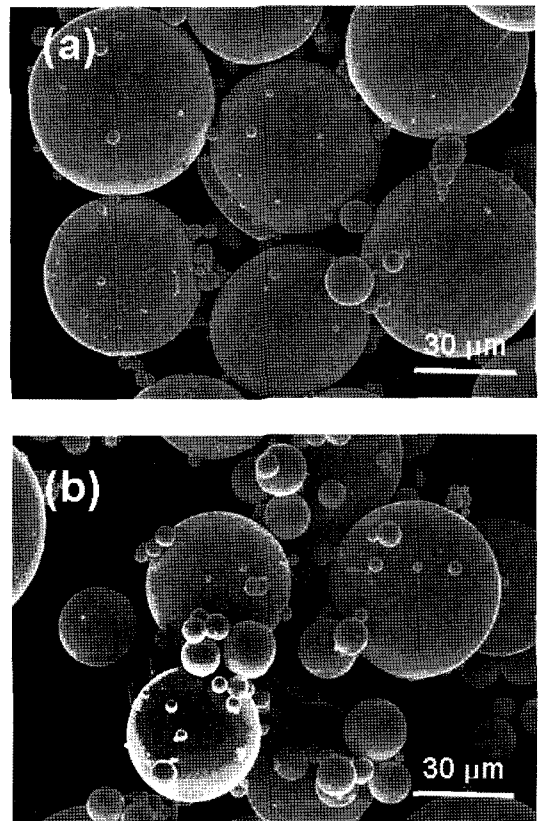


Fig. 1. SEM micrograph of metallic glass powders: (a) $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ and (b) $\text{Zr}_{62}\text{Al}_8\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{17}$.

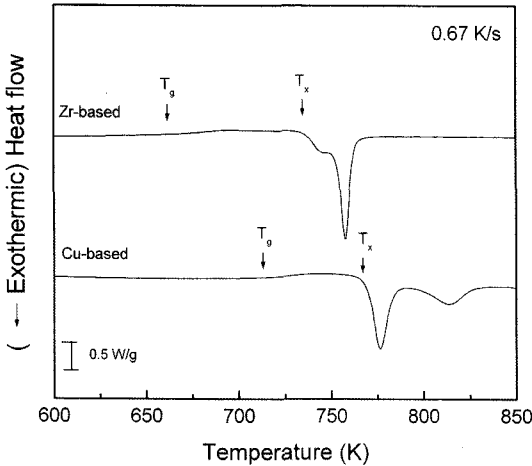


Fig. 2. DSC traces obtained from the $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ metallic glass powders and $\text{Zr}_{62}\text{Al}_8\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{17}$ metallic glass powders.

결정화 온도 T_x 는 767 K, 과냉각액상영역($\Delta T = T_x - T_g$)은 51 K를 가지는 것을 알 수 있다. Zr계 비정질 분말의 열분석 곡선의 경우는 Cu계 비정질 분말과 다르게 흡열곡선 후 두 개의 겹쳐진 발열 피크를 보여주고 있으며, T_g 와 T_x 는 각각 660 K와 738 K이고, 78 K의 과냉각액상영역을 가지고 있음을 알 수 있다. 열분석곡선에서 보여주는 것처럼 Cu계와 Zr계 비정질 분말은 약 30 K 정도의 중복된 과냉각액상영역을 가지는 것을 알 수 있으며, 이러한 중복된 과냉각액상영역인 720 K의 온도에서 방전플라즈마 소결법을 이용하여 60 초 동안 600 MPa의 압력을 가하여 벌크 비정질 복합재를 제조하였다.

그림 3은 방전플라즈마 소결법에 의해 제조된 10, 20, 30 vol%의 Zr계 비정질 상을 가진 Cu계 벌크 비정질 복합재의 연마된 단면의 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다. 제 2상인 Zr계 비정질 상이 Cu계 비정질 기지 내에 균일하게 분포되어 있으며, 기공 등이 존재하지 않는 건전한 미세조직을 보여주고 있다. Cu계와 Zr계 비정질 분말은 초기의 구형 형상이 아닌 변형된 형상을 가지고 치밀한 계면을 이루고 있음을 알 수 있으며 이러한 결과는 과냉각액상영역에서 비정질 고유의 점성유동에 의한 소성변형에 의한 것으로 사료된다. Zr계 비정질 분율이 30%로 증가함에 따라 구형으로 존재하는 Cu계 비정질 분말상의 분율이 증가하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 Cu계 비정질 분말의 T_x 온도가 Zr계 비정질

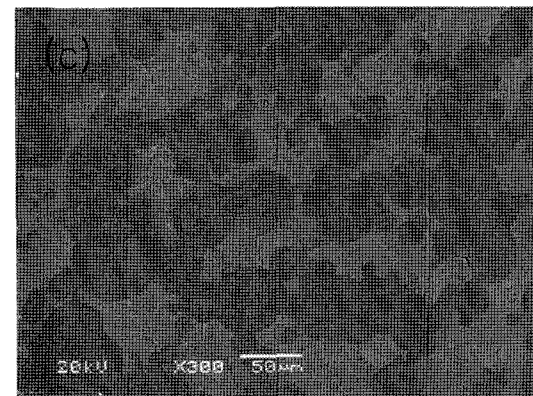
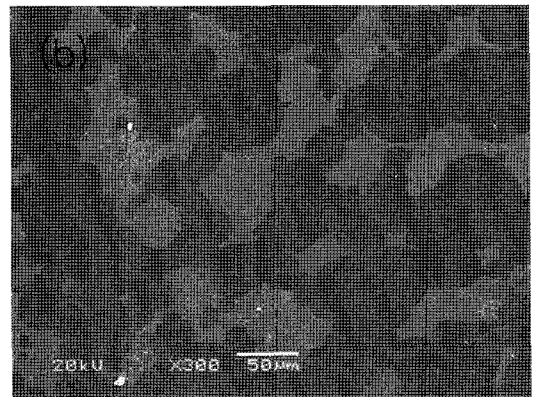
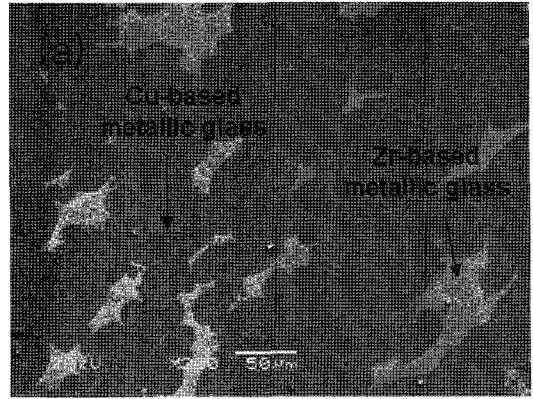


Fig. 3. SEM micrographs of the consolidated BMG composite with dual amorphous phase: (a) 10 vol%, (b) 20 vol% and (c) 30 vol% of $\text{Zr}_{62}\text{Al}_8\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{17}$ metallic glass powders.

분말의 T_x 온도보다 높기 때문에 주어진 720 K의 성형온도에서 Zr계 비정질의 변형율이 Cu계 비정질 분말의 변형율보다 크기 때문인 것으로 사료된다.

그림 4는 가스 분무법에 의해 제조된 Cu계 및 Zr

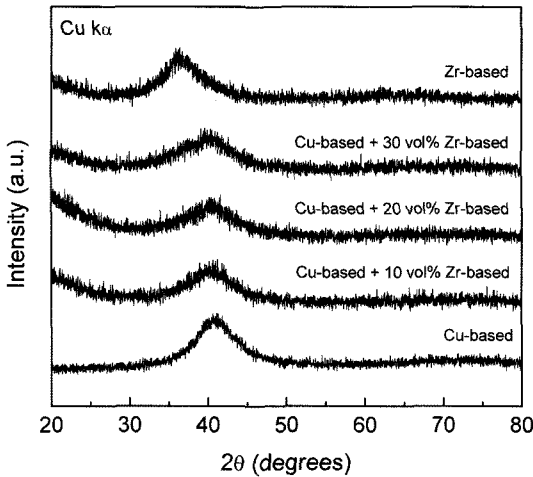


Fig. 4. XRD patterns taken from the metallic glass powders and the consolidated BMG composite with dual amorphous phase.

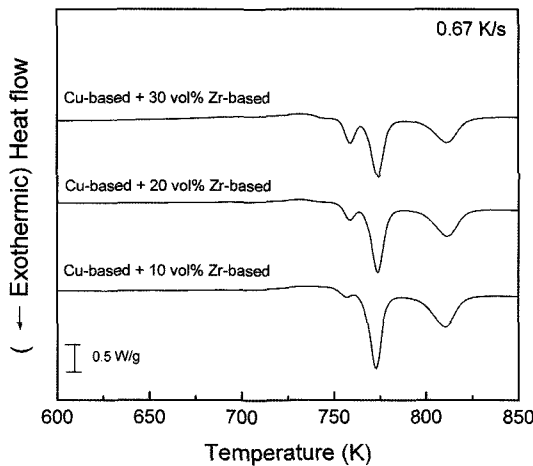


Fig. 5. DSC traces obtained from the consolidated BMG composites.

계 비정질 분말과 방전플라즈마 소결 후 얻어진 벌크 비정질 복합재 시편의 X-선 회절분석 결과를 보여주고 있다. Cu계 및 Zr계 비정질 분말의 X-선 회절도형은 비정질 구조의 특성인 단일한 halo 피크를 보여주고 있고, 벌크 비정질 복합재의 경우에는 두 개의 halo 피크가 겹쳐서 2θ의 범위가 33-50°로 넓어졌으며 비정질 상의 전형적인 halo pattern외의 다른 결정상의 피크는 관찰할 수 없었다. 이로부터 성형된 벌크 비정질 복합재는 두 개의 비정질 상으로 이루어져 있을 것으로 사료된다.

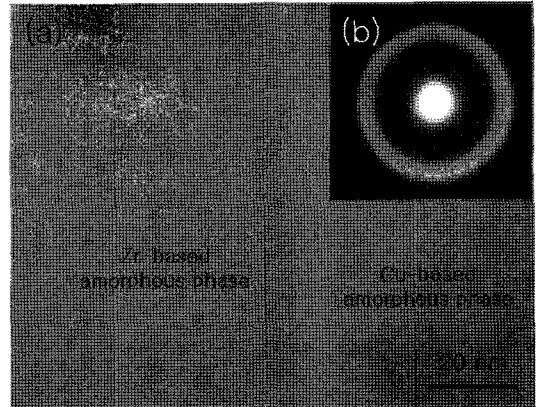


Fig. 6. (a) Typical bright field TEM image obtained from the consolidated BMG composite and (b) corresponding SADP.

그림 5는 성형된 벌크 비정질 복합재의 시차열분석 곡선을 보여주고 있다. 모든 시차열분석 곡선은 Cu계 비정질 상의 두 개의 발열 피크에 Zr계 비정질 상으로부터 얻어진 피크가 겹쳐져 있는 형태를 보여주고 있으며 초기의 Zr계 비정질 상으로부터 얻어지는 발열곡선의 피크는 Zr계 비정질 분율이 증가함에 따라 커지는 것을 알 수 있다.

그림 6은 성형된 벌크 비정질 복합재의 투과전자현미경의 명시야상(bright field TEM image)과 제안시야 회절도형(selected area diffraction pattern)을 보여주고 있다. Cu계 비정질 상과 Zr계 비정질 상 내부에서는 결정상으로 보이는 상들을 관찰할 수 없었고, 제안시야 회절도형은 비정질에서 나타나는 전형적인 diffuse halo ring pattern을 보여주고 있다. 두 개의 ring pattern 중 안쪽의 ring pattern은 Zr계 비정질 상으로부터 얻어진 것이고 바깥쪽의 ring pattern은 Cu계 비정질 상으로부터 얻어진 것이다. Cu계 비정질 상과 Zr계 비정질 상과의 계면 부분에서도 결정상으로 보이는 상들은 관찰할 수 없었다. 이상의 결과로부터 방전플라즈마 소결에 의해서 성형된 벌크 비정질 복합재는 두 개의 비정질 상으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

성형된 벌크 비정질 복합재의 과냉각 액상영역에서의 초소성 거동을 알아보기 위하여 TMA를 이용하여 과냉각 액상영역에서의 점도(viscosity)를 측정하였다. 이러한 과냉각 액상영역에서 얻어진 점도는 벌크 비정질 합금에서 Newtonian viscous flow를

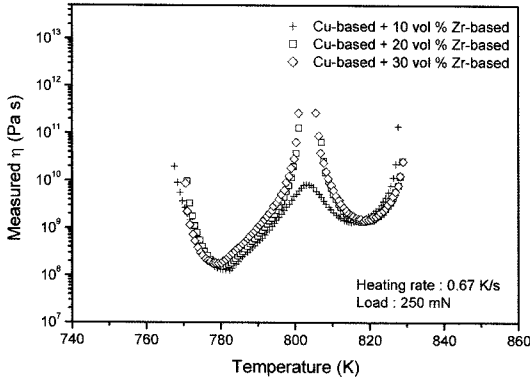


Fig. 7. Measured viscosity of the consolidated BMG composites.

통한 소성변형 및 이차변형시의 중요한 데이터로 사용될 수 있다⁸⁾. 그림 7은 승온속도 0.67 K/s, 하중 250 mN의 조건하에서 얻어진 TMA의 parallel plate rheometry 방법에 의해 측정된 벌크 비정질 복합재의 점도를 보여주고 있다. 측정된 점도 값은 결정화가 일어나기 전에 780 K 부근에서 첫 번째 극소값인 1.6×10^8 Pa·s의 값을 가지고 818 K 부근에서 두 번째 극소값인 1.4×10^9 Pa·s의 값을 가진다. 열적안정성과 성형 조건을 나타내는 최소 점도 값은 1.6×10^8 Pa·s으로 같은 조성의 주조재 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 비정질 합금의 최소 점도 값(1.2×10^8 Pa·s)과 유사한 값을 가짐을 알 수 있으며, 이로부터 초소성 성형시 유사한 거동을 보일 것으로 사료된다.

이상의 결과로부터 본 연구에서는 Cu계 비정질 분말과 Zr계 비정질 분말을 혼합한 후 방전플라즈마 소결공정을 이용하여 두 종류의 비정질 상으로 벌크

비정질 복합재를 성공적으로 제조하였으며, 제조된 복합재의 기계적 특성 및 그에 미치는 미세조직의 영향 등에 관한 결과는 향후에 보고될 것이다.

IV. 결 론

가스 분무에 의해 제조된 Cu계 비정질 분말과 Zr계 비정질 분말을 혼합한 후 방전 플라즈마 소결공정을 이용하여 두 종류의 비정질 상을 가지는 건전한 벌크 비정질 복합재를 제조하였다. 이러한 두 종류의 비정질 상으로 이루어진 비정질 복합재의 성공적인 제조는 Cu계 및 Zr계 비정질 분말의 중복된 과냉각액상영역에서의 비정질 고유의 점성유동에 의한 초소성 변형에 기인한 것으로 사료된다.

참고문헌

1. C. C. Hays, C. P. Kim and W. L. Johnson: Phys. Rev. Lett., **84** (2000) 2901.
2. E. S. Park, H. J. Chang, D. H. Kim, T. Ohkubo and K. Hono: Scripta. Mater., **54** (2006) 1569.
3. C. C. Hays, C. P. Kim and W. L. Johnson: Mater. Sci. Eng A., **304-306** (2001) 650.
4. D. H. Bae, M. H. Lee, S. Yi, D. H. Kim and D. J. Sordelet: J. Non-Cryst Solids, **337** (2004) 15.
5. P. Y. Lee, M. C. Kao, C. K. Lin and J. C. Huang: Intermetallics, **14** (2006) 994.
6. D. H. Bae, M. H. Lee, D. H. Kim and D. J. Sordelet: Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 2312.
7. M. H. Lee and D. J. Sordelet: J. Mater. Res., **21** (2006) 492.
8. R. Busch, E. Bakke and W. L. Johnson: Acta. Metall., **46** (1998) 4725.