

다중압출공정을 이용한 Cu-Ni-Zr-Ti 비정질 복합재의 미세조직제어

김택수[#], 이진규¹

Microstructure Control of Cu-Ni-Zr-Ti Metallic Glass Composites by Multi-Pass Extrusion Process

Taek-Soo Kim, Jin-Kyu Lee
(Received May 10, 2007)

Abstract

In order to, simultaneously, synthesize and control the size of microstructure of amorphous/crystalline composites, a repeated extrusion process was performed using the gas atomized $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ metallic glass powders and the crystalline brasses. The size of microstructure in the resultant composites was varied depending on the pass of extrusion as well as on the area reduction ratio. The microstructure could be estimated using an equation of $r_n = r_{n-1}/R^{1/2}$, where R is reduction ratio and r_n is the resultant radius of the extruded bar after n pass. Theory of microstructural refinement as well as the relationship between the resultant microstructures and mechanical properties was discussed.

Key Words : Extrusion, Microstructure Control, Amorphous, Powder Metallurgy, Mechanical Property

1. 서 론

벌크비정질 (Bulk Metallic Glass, BMG)은 동일 기지 조성에 비하여, 강도가 매우 높을 뿐만 아니라 - Cu 기지 BMG의 경우~2GPa -, 탄성계수, 내마모성, 내식성 등에도 많은 장점이 있어, 학술적 관점뿐만 아니라 상업적 관점에서 많은 관심을 끌고 있다. 그러나 BMG 고유의 낮은 인성은 산업적 응용에 걸림돌로 작용하고 있어서, 이를 개선하기 위한 다양한 연구가 시도되고 있다[1~4]. 그 대표적인 예로 비정질/결정질 복합재를 들 수 있으며, 제조법으로서는 보통 in-situ[5~6] 및 ex-situ[7~8] 과정으로 구분된다. 전자의 대표적 예로서, Hays 등[5]이 보고한 연질 결정상 강화 BMG 기지 복합체의 in-situ 제조를 들 수 있다.

또한 Zr 기지 벌크비정질에 $\alpha\beta$ -Zr(Ti, Nb) 나노

입자상을 분산 강화 시켜 약 17%이상의 연신률을 얻을 수 있다고 보고된 바가 있다[6]. 반면에, ex-situ법은 대부분 분말야금 공정을 이용하여 시도되고 있는데, Lee 등은[7] Ni 기지 BMG에 황동을 분산시켜 약 2% 이상의 소성변형률을 증가시켰다고 보고하였으며, Bae 등은[8] Cu 단섬유 분산기술을 이용하여 crack bridging에 의한 벌크비정질 기지의 취성을 개선한 바 있다.

그러나 비정질의 인성 향상을 위한 성과는 그 노력에 비해 그리 만족스럽지 못한 실정으로서, 신공정을 통한 비정질/결정질 복합재료의 제조 시도가 필요하다고 판단된다. 본 연구에서는, 기본적으로 분말야금공정을 통한 비정질/결정질 복합재료를 제조하였지만, 기존의 형식과는 다른 반복압출법(multi-extrusion process)을 이용하여 제조하고 그 특성을 검토하였다.

1. 한국생산기술연구원
교신저자: 한국생산기술연구원,
E-mail: tskim@kitech.re.kr

2. 실험방법

고압가스분무 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 비정질 합금분말을 제조함에 있어, 7.58×10^{-3} Pa로 유지된 진공 유도로에서 모합금을 제용해한 후, 5MPa의 Ar 가스 분사압과 약 1.5 Kg/min. 의 melt flow rate로 분무하였다. 이때 제조된 분말은 그 크기에 상관없이 매우 깨끗한 표면을 가진 진구형을 나타내었다(Fig. 1). 유리전이온도(Tg), 결정화온도(Tx), 엔탈피(ΔH)와 과냉도($\Delta T = T_x - T_g$)는 각각 712K, 756K, 66.5J/g, 그리고 53K이었다.

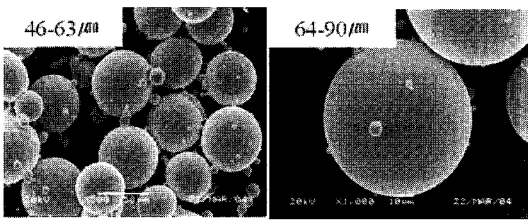


Fig. 1 Photos taken from the gas atomized $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ amorphous powders with the sizes

본 고에는 제시하지 않았지만, XRD 및 DSC 분석 결과 본 합금분말은 약 $500 \mu\text{m}$ 이하의 크기에서 모두 완전한 비정질 조직을 형성하였다.

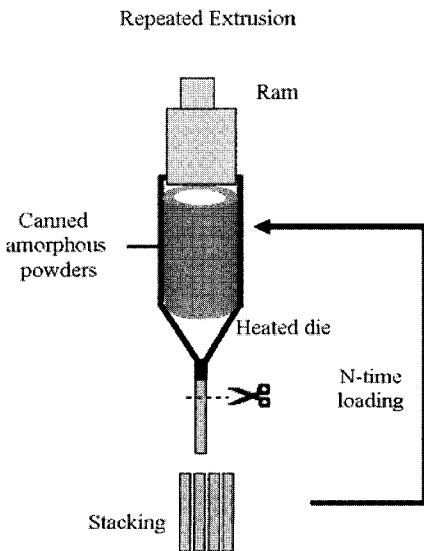


Fig. 2 Schematic of repeated powder extrusion for preparing the amorphous/crystalline composites

다중 압출공정을 실시하기 위해, 가스분무 Cu 지 비정질 합금 분말을 Cu캔 속에 담아 약 20 분 동안 탈 가스 작업 후, 738K에서 5:1의 압출비로 압출을 실시하여, 바 형태의 시편을 제조하였다. 이 압출바를 새로운 Cu캔 속에 배열하여 753 K에서 동일한 압출비로 재압출 하였다.

압출바의 조직은 X선 회절분석기(XRD), 광학현미경 및 주사전자현미경(SEM) 등을 이용하여 조사하였으며, 열적 특성은 시차열분석기(DSC)를 이용하여 - 승온속도 0.67Ks^{-1} - 측정하였다. 시편의 기계적 특성은 $1 \times 10^{-4}\text{S}^{-1}$ 의 변형율로 상온에서 압축시험을 실시하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 가스분무 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 비정질 합금분말과 Cu캔을 이용하여 압출한 1차 압출재 형상(a) 및 2차 압출재 단면(b)을 나타낸 것이다. 이해를 돕기 위해서, Fig. 3(a)의 비정질과 결정질 사이의 경계부위를 원으로 표시 하였다. 1차압출 후 Cu캔을 포함한 전체 바의 지름은 약 4.4mm이고, 그 형상은 2.8mm 직경의 비정질 상(바 내부의 진한색 부분으로 A로 표시)을 약 0.8mm 두께의 황동(각각의 바 바깥쪽의 연한색으로 C로 표시)가 둘러싸이는 구조가 된다. 이를 재압출(2차 압출)하면 비정질 상과 결정질 상은 각각 1.5mm 및 0.3mm-전체 2.1mm의 지름-로 감소하게 되며, 비정질과 결정질의 복합상을 형성함을 알 수 있다 (Fig. 3b). 여기서, A와 C는 1차 압출의 경우와 마찬가지로 각각 비정질 및 결정질 상이며, C2는 2차 압출 시 사용한 새로운 Cu캔에 의해 형성된 결정질 상이다.

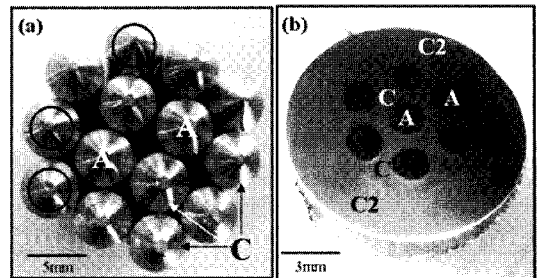


Fig. 3 Photos of the 1st (a) and 2nd (b) extruded bars, showing amorphous phase (A), crystalline phase (C) and second crystalline phase (C2)

일반적으로 압출을 통한 조직의 미세화는 압출비의 함수로만 제어되지만, 압출의 반복요소, 즉 반복압출을 통하여서도 제어할 수 있다. 결론적으로, 압출비 및 반복 압출 횟수의 조절을 통하여 압출재의 최종 미세조직을 제어할 수 있게 된다.

$$r_n = r_{n-1} / R^{1/2} \quad (1)$$

여기서, R은 압출비, r_n 은 n번 압출 후 시편의 반지름을 뜻한다.

Table 1 Resultant diameter of extruded bar calculated and measured with the number of extrusion

Pass of extrusion	1	2	3	4	5
Calculated (mm)	4.5	2.0	0.9	0.4	0.2
Measured (mm)	4.4	2.1	-	-	-

이 식을 이용하여 실제 실험과 동일한 조건 - 동일 빌렛 사이즈 및 동일 압출비 - 으로 계산한 압출바의 예상 직경은 Table 1에 제시된 바와 같이 1차 압출의 경우 4.5mm가 됨을 알 수 있고, 압출의 반복에 따라 2.0mm (2차), 0.9mm (3차), 0.4mm (4차), 0.2mm (5차)까지 그 크기가 미세해짐을 알 수 있다. 계산치와 실측치를 상호 비교하여볼 때, 압출바 지름의 변화는 약 5%이내의 오차로 예상할 수 있음을 알 수 있다.

한편, 5%의 오차는 다음과 같은 이유에 의해 발생된다고 생각된다. 즉, 1) 비정질과 결정질 (Cu캔) 사이의 소성유동 차이, 2) 2차 압출을 위해 1차 압출바를 새로운 Cu캔 속에 배열 시 형성되는 빈공간, 3) 반복 열간압출에 기인한 비정질 재료의 열적 불안정이라 할 수 있다.

Fig. 4(a-c)는 각각 가스분무 분말과 1차 압출바의 비정질 부분 (Fig. 1b의 검정부위) 및 2차 압출바 (모든 부위)의 XRD 분석결과로서, 뚜렷한 분말의 비정질 할로패턴 (a)이 1차 압출 후 다소 약해졌지만 대부분 잘 유지되어 있어 (b), 비정질 조직이 1차 압출 후에도 잘 유지되고 있음을 알 수 있다. 반면에 2차 압출 후에는 (c) Cu 회절피크가 주상이 됨을 알 수 있으며, 이는 2차 압출 후에는 황동의 부피가 약 70%에 이르는데 기인한다. 반복압출 중에 발생하는 비정질 상의 열적특성변화

를 확인하기 위해 DSC로 분석하였다. 그 결과 비정질 분말로부터 측정된 Tg, Tx, ΔH, ΔT의 평균 값인 각각 712 K, 765 K, 64.4 J/g, 53 K가 1차 압출 후에는 각각 717 K, 761 K, 59.2 J/g, 44 K로 다소 감소되었으며, XRD 결과 (Fig. 3)을 뒷받침 해주고 있다. 그러나 피크의 불규칙성에 기인하여 2차 압출 시편의 경우 ΔH 외의 열적 특성은 정확한 측정이 불가능하였다. 이는 반복적인 열간압출에 의해 비정질상의 불안정성이 증가되었기 때문이라 판단된다. 2차 압출재의 경우, ΔH = 40.4 J/g으로서, 가스분무분말 및 1차 압출재의 값에 비해 다소 감소했으나, 이는 복합재료화 되어 비정질의 볼륨은 감소하고 대신 결정질인 Cu의 볼륨이 증가하였기 때문이라 판단된다.

이와같이 열간소성변형 공정 중에 발생하는 비정질상의 불안정성은 종종 보고되어지는 데, D. J Sordelet 등은 가스분무 $Cu_{47}Ni_8Zr_{11}Ti_{34}$ 합금분말을 과냉액상영역 온도인 723K에서 압출하였을 때, 비정질상의 부분 결정화와 불안정화를 관찰하여 보고한 바 있다[10]. Lee 등도 773K에서 10분간 밀링한 후 hot press한 Ni 기지 비정질에서도 유사한 현상이 발생함을 보고하였다[11].

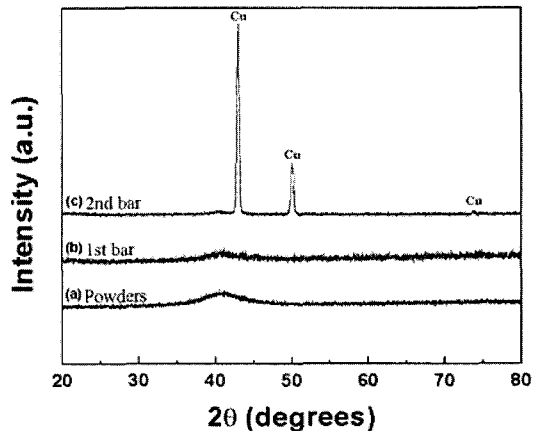


Fig. 4 XRD traces taken from the powder as atomized (a), the first extruded bar (b) and the second bar (c)

Table 2는 1차 압출재 (b)의 비정질 부분 및 2차 압출재 즉, Cu 비정질/Cu 결정질 복합재 (b)의 상온 압축강도의 변화를 정리한 것이다. 본 실험에서 비정질:결정질=30:70인 복합재의 경우 (b) 평균 항복강도가 1차 압출바의 1900MPa에 비해

Table 2 Strengths of the Cu base amorphous/Cu base crystalline composites with the volume of each phase anticipated by Rule of Mixture

Volume fraction (MG : Copper)	Strengths (MPa)
(a) 100 : 0 (1st bar)	1,900
(b) 30 : 70 (2nd bar)	950
(c) 40 : 60	1,000
(d) 50 : 50	1,150
(e) 70 : 30	1,450

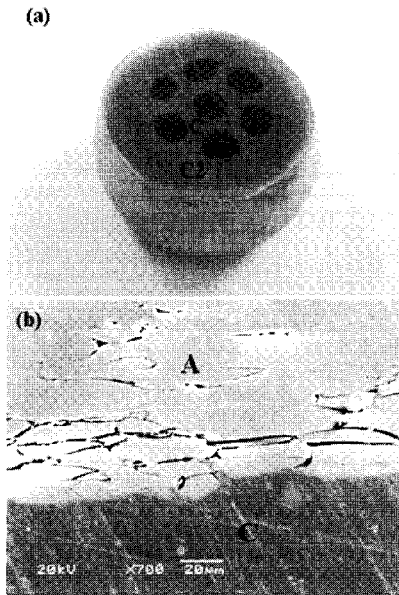


Fig. 5 Photos of specimen (a) and fractograph (b) of Cu base amorphous/crystalline composites(2nd bars), after the compressive test

950MPa로 상당히 감소되었음을 알 수 있다. 그러나, 연신률이 약 35%이상으로 측정되었으므로 비정질 분율을 증가시킬 경우, 연신률의 커다란 저하없이 강도를 증가시킬 수 있으리라 생각된다.

이를 확인하기 위하여, 복합재료의 특성 예측에 종종 활용되는 혼합법칙(rule of mixture)을 이용하여 비정질 : 결정질 비율에 따른 기계적 특성을 Table 2의 (c), (d), (e)에 나타내었다. 이때, 산출결과

는 1차 압출재(비정질 100%) 및 2차 압출재(비정질상 및 결정질 상의 부피비=30:70)의 특성을 고려하여 예측한 결과이다. 비정질의 분율을 증가시켜 비정질:결정질=50:50 또는 70:30의 복합재를 제조하면, 항복강도는 각각 약 1150MPa와 1450MPa를 나타냄을 예상할 수 있다.

Fig. 5는 비정질/결정질 복합재 (2차 압출재)의 압축시험 후 시편의 형상 (a)과 파괴단면 (b)을 관찰한 것이다. 일반적으로 비정질 분말 성형체가 압축시험 후 완전한 취성파괴거동을 보이는 것과는 달리, 본 복합재는 원래 시편의 형상을 거의 유지하고 있음을 알 수 있다. 파괴거동의 정확한 이해를 위하여 파단면을 관찰한 결과 (b) 균열이 주로 비정질 부위에서 발생하며 그 주위의 연성 결정질이 균열의 전파를 막고 있는 거동을 나타내고 있다. 이 결과로부터 취성 비정질상이 강도에, 연성 결정질상이 연신률에 기여함을 알 수 있다. 그러므로, 두 상 분율의 적절한 제어를 통하여 비정질의 인성을 획기적으로 개선할 수 있으리라 예상된다.

4. 결론

가스분무공정과 반복압출 공정을 이용하여 비정질 $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ /결정질 Cu 복합재료를 성공적으로 제조하였다. 압출을 반복함에 따라 조직의 미세화가 이루어졌으며, 그 결과를 압출비와 압출회수의 함수로 유도한 계산식을 활용하여 예상한 결과와 거의 일치하였다. 1차 압출재(monolithic 상)의 경우 비정질 고유의 초고강도(1900MPa)와 완전 취성 거동을 보였으나, 복합재의 경우 항복강도는 저하되었지만(850MPa) 획기적인 취성의 개선(연신률 : 30%이상)을 나타내어서 비정질 함금의 취성거동 개선을 혼합법칙으로 예상한 비정질 복합재의 특성을 검토한 결과, 비정질 분말의 다중압출은 비정질재료의 낮은 연신률 개선의 한 해결책이 될 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] Inoue, 2000, Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys, Acta Mater., Vol.48, pp. 279~306.
- [2] E. S. Park, D. H. Kim, 2005, Design of Bulk Metallic Glasses with High Glass Forming Ability

- and Enhancement of Plasticity in Metallic Glass Matrix Composites: A Review, *Metal and Material Internat.*, Vol. 11(1), pp. 19~28.
- [3] W. B. Kim, B. J. Ye, S. Yi, 2004, Amorphous Phase Formation in a Ni-Zr-Al-Y Alloy System, *Metal and Material Internat.*, Vol. 10(1), pp. 1~5.
- [4] B. Clausen, S.-Y. Lee, E. Ustundag, C. C. Aydiner, R. D. Conner, M. A. M. Bourke, 2003, Compressive Yielding of Tungsten Fiber Reinforced Bulk Metallic Glass Composites, *Scripta Mater.*, Vol. 49, pp. 123~128.
- [5] C. C. Hays, C. P. Kim, W. L. Johnson, 2001, Improved Mechanical Behavior of Bulk Metallic Glasses Containing In-situ Formed Ductile Phase Dendrite Dispersions, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 304-306, pp. 650~655.
- [6] J. Das, A. Guth, H.-J. Klaus, C. Mickel, W. Loser, J. Eckert, S. K. Roy, L. Schultz, 2003, Effect of Casting Conditions on Microstructure and Mechanical Properties of High-strength $Zr_{73.5}Nb_9Cu_7Ni_1Al_{9.5}$ in situ Composites, *Scripta Mater.*, Vol. 49, pp. 1189~1195.
- [7] M. H. Lee, J. Y. Lee, D. H. Bae, W. T. Kim, D. J. Sordelet, D. H. Kim, 2004, Kinetic and Structural Study on Amorphous-to-quasicrystalline Transformation in ZrNiCuAlAg Bulk Metallic Glass, *Intermetallics*, Vol. 12, pp. 1133~1137.
- [8] D. H. Bae, M. H. Lee, S. Yi, C. Mickel, W. Loser, D. H. Kim, D. J. Sordelet, 2004, Deformation Behavior of a $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$ Metallic Glass Matrix Composite Reinforced by Copper Synthesized by Warm Extrusion of Powders, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 337, pp. 15~20.
- [9] T. S. Kim, T. Goto, B. T. Lee, 2005, Microstructure Control and Mechanical Properties of Fibrous Al_2O_3/ZrO_2 Composites Fabricated by Extrusion Process, *Scripta Mater.*, Vol. 52, pp. 725~729.
- [10] D. J. Sordelet, E. Rozhkova, P. Huang, M. C-Dahlborg, 2002, Synthesis of $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ Bulk Metallic Glass by Warm Extrusion of Gas Atomized Powders, *J. Mater. Res.*, Vol. 17, pp. 186~198.
- [11] P. Y. Lee, S. S. Hung, J. T. Hsieh, Y. L. Lin, C. K. Lin, 2002, Consolidation of Amorphous Ni-Zr-Ti-Si Powders by Vacuum Hot-pressing Method, *Intermetallics*, Vol. 10, pp. 1277~1282.
- [12] T. S. Kim, J. K. Lee, H. J. Kim, J. C. Bae, 2005, Consolidation of $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ Bulk Amorphous Alloy Powder, *Mat. Sci. Eng. A*, Vol. 402, pp. 228~233.