

## Cu계 및 Ni계 비정질 합금 분말을 이용한 비정질기지 복합재의 제조 및 특성

김택수\* · 이진규 · 김휘준 · 배정찬

한국생산기술연구원 벌크비정질 및 나노소재개발사업단

### Synthesis and Properties of Amorphous Matrix Composites using Cu-based/Ni-based Amorphous Powders

Taek-Soo Kim\*, Jin-Kyu Lee, Hwi-Jun Kim and Jung-Chan Bae

R&D Division for Bulk Amorphous and Nano Materials, Korea Institute of Industrial Technology,  
994-32 Techno-park Songdo, Dongchun-Dong, Incheon, 406-130, Korea

(Received October 26, 2005; Accepted December 1, 2005)

**Abstract** This work is to present a new synthesis of metallic glass (MG)/metallic glass (MG) composites using gas atomization and spark plasma sintering (SPS) processes. The MG powders of  $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$  (CuA) and  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{13}\text{Nb}_7\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Al}_1$  (NiA) as atomized consist of fully amorphous phases and present a different thermal behavior;  $T_g$  (glass transition temperature) and  $T_x$  (crystallization temperature) are 716K and 765K for the Cu base powder, but 836K and 890K for the Ni base ones, respectively. SPS process was used to consolidate the mixture of each amorphous powder, being CuA/10%NiA and NiA/10%CuA in weight. The resultant phases were Cu crystalline dispersed NiA matrix composites as well as NiA phase dispersed CuA matrix composites, depending on the SPS temperatures. Effect of the second phases embedded in the MG matrix was discussed on the microstructure and mechanical properties.

**Keywords :** Cu- and Ni-based glass powders, Amorphous/amorphous Composites, Gas atomization, SPS, Glass forming ability

### 1. 서 론

벌크 비정질 합금은 초고강도 특성은 물론 내마모성 및 내식성이 우수하여 차세대 소재로 많은 주목을 받고 있으나, 상대적으로 낮은 인성에 기인하여 산업적 응용에 제한을 받고 있는 실정이다<sup>1-4)</sup>. 이러한 단점을 보완하기 위하여 비정질 금속과 연성이 우수한 결정질 금속간의 복합재료화가 시도되고 있다<sup>5)</sup>. 대표적인 비정질/결정질 복합재료 제조법으로 In-situ<sup>6)</sup> 및 비정질 기지에 제2상을 첨가하는 Ex-situ법<sup>7,8)</sup>을 들 수 있으나, 공정의 복잡성과 강도의 저하 등이 야기되는 등 많은 어려움이 보고되고 있는 형편이다.

본 연구에서는 이와 같은 문제점을 극복하기 위한

새로운 방법 즉, 분말야금공정을 이용한 비정질/비정질 복합재료의 제조를 제안하고 시도하였다. 이는 In-situ와 Ex-situ 두 가지 이상의 제조 공정을 조합한 것으로서, 하나의 비정질 기지에 열적특성이 상이한 또 하나의 비정질 합금을 제 2상으로 첨가하였다. 즉, 결정화 온도가 다른 두 비정질 합금을 혼합 후 기지 재료의  $\Delta T_x$ (과냉각액상영역) 구간에서 spark plasma sintering을 실시하였다. 이때, 저온 비정질이 강화상인 경우 강화상의 결정화 및 분산이 이루어지고, 그 반대인 경우는 고온 고강도 비정질 입자가 강화상이 되도록 하였다. 한편, 이러한 신복합재료의 제조를 위한 최적의 공정으로 분말야금공정을 이용하였는데, 이는 금속용고가 용이하면서 형상 및 크기의 제약이

\*Corresponding Author : [Tel : +82-32-850-0409; E-mail : tskim@kitech.re.kr]

없고 혼합 및 합금화가 매우 용이하기 때문이다<sup>9-10)</sup>.

비정질/비정질 복합재료의 제조를 위해서 결정화 거동이 서로 다른  $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ (CuA)와  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{13}\text{Nb}_7\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Al}_1$ (NiA)계 비정질 분말을 가스 분무공정을 이용하여 제조하였다. 각각의 비정질 분말을 CuA/10NiA 및 NiA/10CuA 조성이 되도록 볼밀링 공정을 이용하여 혼합한 후, 각각의 비정질 분말의 열적 특성 차이를 이용하여 spark plasma sintering (SPS)을 실시하였다. 이때 예상되는 성형체의 조직은 Cu계 나노결정질상이 분산된 Ni계 비정질 복합재와 Ni계 비정질 합금 강화 Cu계 비정질 복합재이다. 제조된 복합재의 특성을 단일 비정질 소결체(CuA 및 NiA)와 비교하고 본 공정의 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

$\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ (CuA)과  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{13}\text{Nb}_7\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Al}_1$ (NiA) 비정질 조성의 모합금을 제조하기 위해 순도 99.9%의 상업용 Cu, Ni, Zr, Ti, Nb, Si, Sn, Al 합금소재를  $2 \times 10^{-4}$  torr로 유지되는 플라즈마 용해로 (Vacuum plasma arc melter : VPM)를 이용하여 각각 제조하였다. 제조된 각각의 모합금은 2 mm 용탕 공급노즐이 부착되어 있는 진공 가스분무기(Gas atomizer)의 용해 챔버에서 재용해 후 가스 분무하였다. 이때, 분무압력과 진공도는 각각 8 MPa 및  $4 \times 10^{-5}$  torr 이었다. 가스분무 후 분급된 90  $\mu\text{m}$  이하의 Cu계 및 Ni계 비정질 분말을 무게비로 NiA-10, 90CuA로 칭량하여 3차원 혼합기(3-D Mixer)를 이용하여 비정질 혼합 분말을 제조하였다.

먼저 비정질 분말의 소결특성을 확인하기 위해 단일 Cu계 및 Ni계 비정질 분말을 직경 20 mm, 두께 5 mm 크기의 디스크 형태의 WC-Co 몰드에 충전하여 냉간성형 후 방전플라즈마 소결(PS)하였다. 또한 동일 조건으로 비정질 복합재를 제조하기 위해 혼합된 비정질 분말을 두 비정질 분말의 열적 특성 차이 즉, 비정질 분말의 유리전이온도( $T_g$ )와 결정화온도( $T_x$ ) 사이의 과냉각액상영역( $\Delta T = T_x - T_g$ ) 온도구간를 이용하여 Cu계 비정질상이 분산된 Ni계 기지 비정질 복합재(Ni/10CuA)와 Ni계 비정질상이 분산된 Cu계 비정질 복합재(CuA/10NiA)를 제조하였다. 이때 SPS는  $\Delta T$ 영역의 온도인 860K와 735K에서 각각 실시하였다.

단일 Cu계 및 Ni계 비정질 소결체와 각각의 비정질 복합재의 구조 및 열적특성은 X선 회절분석기(XRD, Philips 1729) 및 시차열분석기(DSC, Perkin-Elmer DSC7)을 이용하여 조사하였다. 분말의 형상 및 파단면은 주사전자현미경(SEM, JSM 5410), 미세 조직은 광학현미경(OM, Shimadzu)을 이용하여 관찰하였으며, 밀도는 아르키메데스법을 이용한 전자비중계로, 경도는 500 gf의 하중으로 마이크로버커스(Hv, Akashi HM-124)로 측정하였다. 압축강도는  $2 \times 2 \times 4$  mm의 시편을 만능시험기에 장착 후 측정하였으며 이때 변형률은  $1 \times 10^{-4}/\text{s}^{-1}$ 이었다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 가스 분무된 Cu계 및 Ni계 비정질 분말특성

그림 1은 CuA/10NiA 및 NiA/10CuA 복합재료를 제조하기 위하여 선택한 가스분무  $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ (CuA) 합금분말과  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{13}\text{Nb}_7\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Al}_1$ (NiA) 합

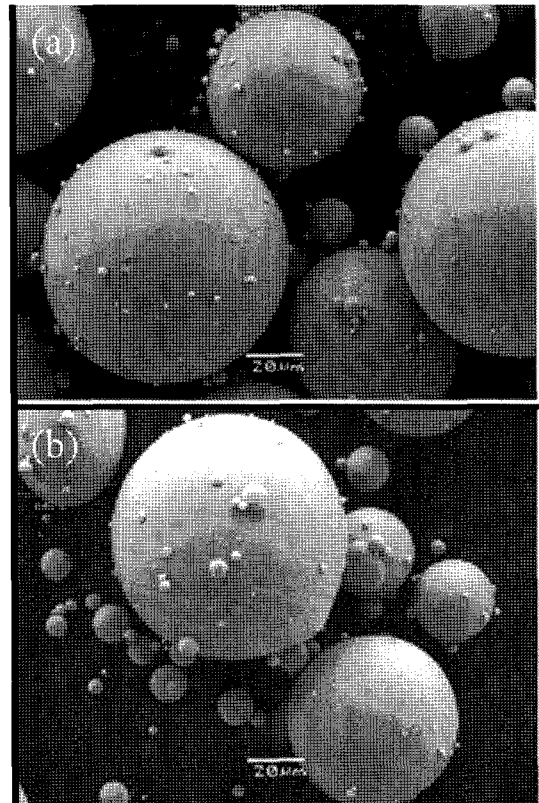


Fig. 1. Morphology of Cu-based (a) and Ni-based (a) amorphous powders.

금분말의 형상을 관찰한 SEM 사진으로서, 대부분 90  $\mu\text{m}$  이하의 입도와 진구형을 나타내고 있다. 각각의 합금분말을 XRD 및 DSC로 분석한 결과, 모두 비정질을 형성하고 있었다. 이때, 합금분말의 유리천이온도( $T_g$ ), 결정화온도( $T_x$ ), 결정화엔탈피( $\Delta H$ ), 과냉각액상영역( $\Delta T=T_x-T_g$ )은 CuA의 경우 각각 712K, 765K, 65.1K/g, 55K이었고, NiA의 경우 각각 836K, 890K, 44.9K/g, 54K이었다.

### 3.2. 단일 Cu계 및 Ni계 비정질 소결체와 Cu계 및 Ni계 비정질 복합재의 특성

그림 2(a-d)는 SPS를 이용하여 성형한 CuA(a), NiA(b) 단일계 성형체와 CuA/10NiA(c), NiA/10CuA(d) 비정질/비정질 복합재의 미세조직으로서, 전반적으로 기공이 존재하지 않은 건전한 소결체가 제조되었음을 알 수 있다. 상의 분포가 관찰되지 않는 두 단일계 성형체에 비해, CuA를 10% 첨가한 Ni계 복

합재 (c) 및 10% NiA가 첨가된 Cu계 비정질 지지 복합재의 경우 (d)에는 제 2상이 지지상속에 분포되어 있음을 명확히 확인할 수 있다. 그러나, 비정질 지지 속에 분산된 제 2상의 형상은 서로 달라서, (d)의 경우에는 제 2상인 Cu 비정질의 형상이 지지와 복잡한 계면을 이루고 있는데 반해, (c)의 경우에는 Ni계 비정질 분말형상이 변하지 않고 구형을 그대로 유지한 채 Ni계 분말이 제 2상으로 분포되어 있다. 이는 SPS가 지지상의  $\Delta T$  영역-각각의 비정질의 초소성 영역-에서 이루어지기 때문이다. 즉, 후자의 경우 지지 (CuA)의  $\Delta T$  영역 내 온도인 737K가 NiA의  $\Delta T$  영역인 836K~890K 보다 낮아서, 지지의 소결은 완료될 수 있었으나, 제 2상 분말인 Ni은 소결이 수반되지 않은 것이다. 반대로 전자의 경우는 지지가 Ni계 이므로, NiA의 초소성 거동 온도인 860K에서 지지분말과 제 2상 분말의 소결이 동시에 이루어질 수 있을 것이다. 단지 SPS 온도가 CuA의

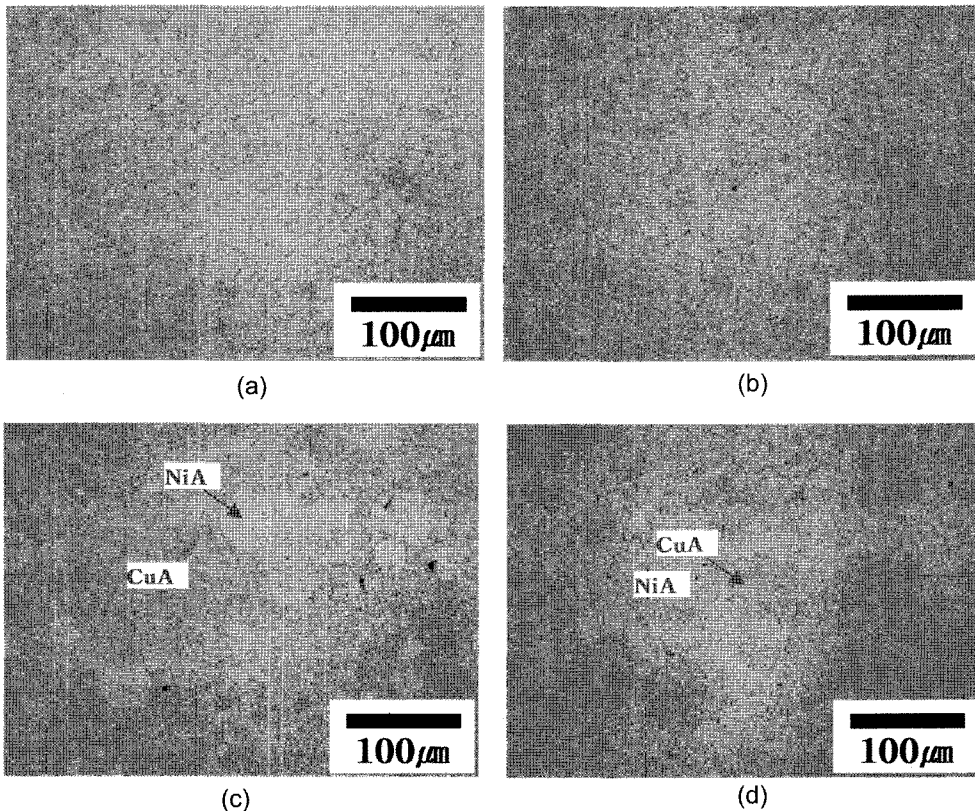


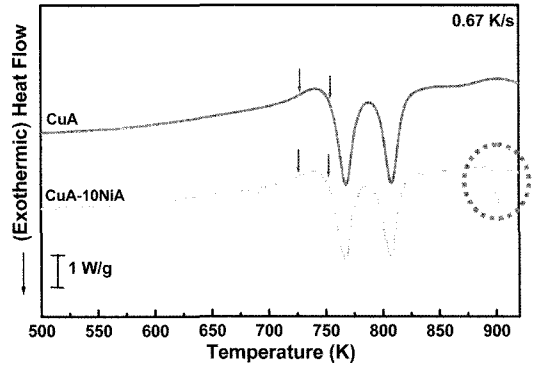
Fig. 2. Microstructure of SPSed monolithic MG of CuA (a) and NiA (b), and MG matrix composites of CuA/10NiA (c) and NiA/10CuA (d).

Tx 영역을 상회하므로 제 2상의 결정화가 예상된다.

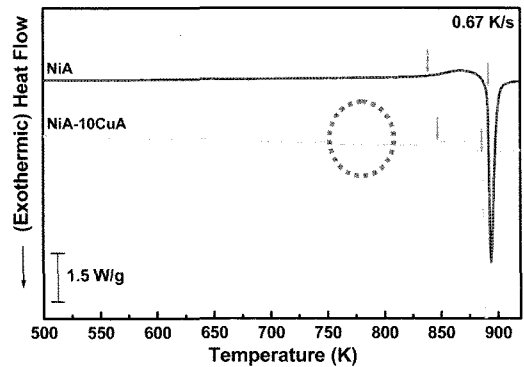
그림 3(a)는 737K에서 소결한 CuA와 CuA/10NiA 복합재의 DSC 곡선으로서, 단일 Cu계 비정질 소결체인 경우, 비정질 분말과 유사한 열적거동을 나타내고 있어서 SPS 후에도 결정화가 수반되지 않았음을 알 수 있다. CuA/10NiA의 복합재의 경우, CuA뿐만 아니라 NiA(점원으로 표시)에 관련한 피크가 동시에 검출됨으로 보아, 그림 2에서 설명한 바와 같이 737K에서 CuA는 성형이 이루어졌으며 NiA는 성형에 기여하지 못하고 Cu 비정질기지의 강화상(비정질)으로 분포되고 있음을 알 수 있다. 한편, 단일재와 복합재의 CuA 관련 피크를 비교하여 보면, 후자의 열적특성(유리리치이온도, 결정화온도, 발열량 등)이 발열량이 전자에 비해 약간 감소한 것을 확인할 수 있는데, 이는 10% Ni계 비정질 분말의 첨가에 기인한다.

한편 그림 3(b)는 860K에서 소결한 NiA 단일비정질 소결체와 Cu계를 10% 첨가한 NiA/10CuA 비정질 복합재의 열분석 곡선으로서, 후자가 10%의 CuA가 첨가되었음에도 불구하고 전자와 동일한 거동을 나타내고 있다. 이는 CuA의 결정화 온도(약 765 K, 점원으로 표시) 이상인 860 K에서 SPS를 실시하여, CuA의 결정화를 수반한 NiA의 비정질 성형을 의미한다. 표 1은 비정질 복합재 및 단일 비정질 소결체의 열분석 결과를 정리한 것이다.

복합재료의 조성 및 온도에 따른 상변화를 XRD로 분석한 결과(그림 4)에서도, DSC 결과와 마찬가지로 단일 CuA 소결체와 CuA/10NiA 복합 소결체 모두 동일한 비정질 할로패턴을 나타내고 있었다. 반면에 그림 4(b)의 Cu계를 10% 첨가한 Ni계 비정질 복합재 (NiA/10CuA)에서는 비정질 상을 형성하는 NiA 소결체와는 달리 비정질 할로 위에 매우 미세한 결정질 피크가 형성 (점원으로 표시)되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이는 DSC(그림 3b)와 동일한 결과로



(a) CuA and CuA/10NiA



(b) NiA and NiA/10CuA

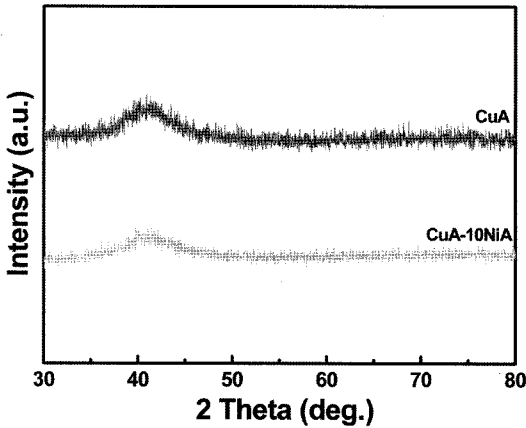
Fig. 3 DSC results of monolithic MG and MG matrix composites.

서, 상대적으로 CuA의 결정화온도보다 높은 SPS 온도에 의한 CuA 비정질상의 결정화에 기인한 것으로 판단된다.

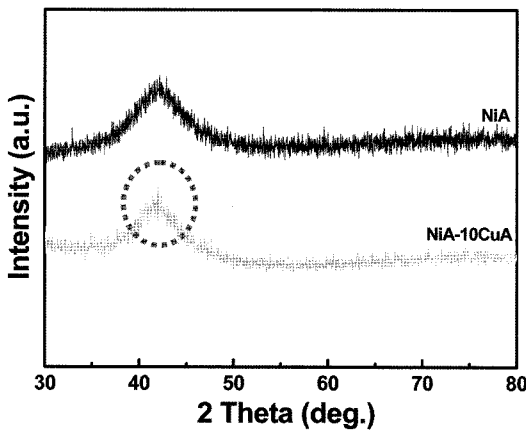
표 2는 CuA, CuA/10NiA, NiA 및 NiA/10CuA 각각의 밀도와 상에 따른 경도 값이다. 밀도는 각각, 7.24, 7.27, 7.65 및 7.61로서 이론밀도의 약 99%로서 거의 진밀도를 보이고 있음을 알 수 있다. 경도는 CuA 및 NiA 모두 일반적인 비정질 고유의 경도 각각 560Hv 및 734Hv를 기록하고 있는 반면, Cu 나

Table 1. Thermal analysis of monolithic MG and MG matrix composites

Specimen		Properties	Tg (K)	Tx (K)	$\Delta T (=T_g - T_x)$ (K)	$\Delta H$ (J/g)
Cu-based	Monolithic MG		718.0	761.9	43.9	63.1
	MG matrix composite		716.4	760.5	44.1	56.8
Ni-based	Monolithic MG		839.0	891.0	44.7	52.0
	MG matrix composite		847.9	886.3	56.5	38.4



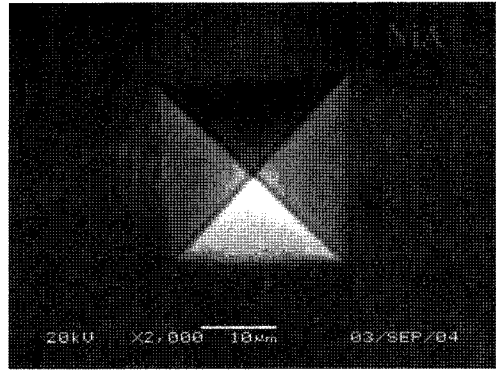
(a) CuA and CuA/10NiA



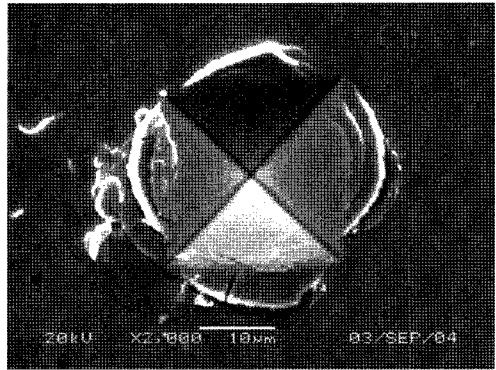
(b) NiA and NiA/10CuA

Fig. 4 XRD results of monolithic MG and MG matrix composites.

노결정이 분산된 NiA/10CuA 복합재료의 경우 결정질(Cu)의 경도(785Hv)가 비정질(Ni)의 그것(776Hv)를 능가하고 있음을 알 수 있다. 그러나, CuA/10NiA의 경우는 Cu와 Ni 상 모두 비정질이므로, NiA 첨가의 영향으로 인해 Cu의 경도가 무시할 정



(a) Ni-based metallic glasses phases



(b) Cu-based nanocrystallites glasses phases

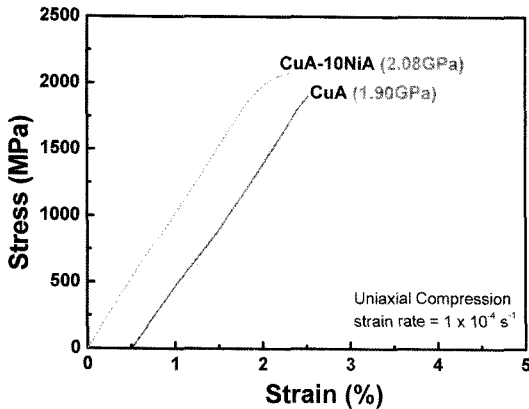
Fig. 5. Microstructures of MG matrix composites after hardness test.

도인 약 1.3% 증가함을 나타내고 있다.

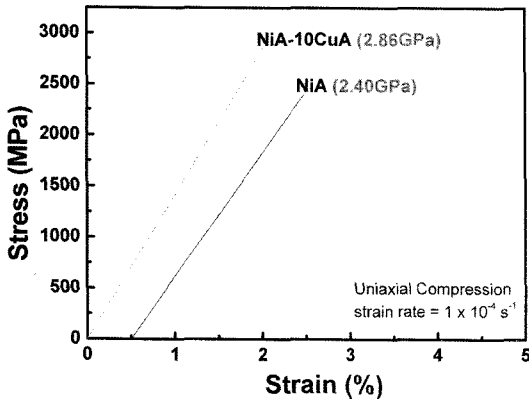
그림 5는 Cu 결정이 Ni 비정질 기지위에 분산된 NiA/10CuA 복합재를 비커스 경도기를 이용하여 압입한 후 관찰한 미세조직이다. Ni계 비정질 기지 (a)는 전형적인 비정질상의 특성을 나타내는 전단을 보이고 있으며 이에 반해 나노결정화된 Cu계 결정질상

Table 2. Mechanical properties of monolithic BMG and BMG matrix composites

Properties	Specimen	Cu-based		Ni-based	
		Monolithic MG	MG matrix composite	Monolithic MG	MG matrix composite
Density (g/cm <sup>3</sup> )		7.24	7.27	7.65	7.61
Hardness (Hv)	Cu-based Phase	560(Amor)	567(Amor)	-	785(Cryst)
	Ni-based Phase	-	733(Amor)	734(Amor)	776(Amor)



(a) Cu-based monolithic MG and MG matrix composite



(b) Ni-based monolithic MG and MG matrix composite

Fig. 6. Compressive test results of monolithic BMG and MG matrix composites.

은 약간의 전단파와 동시에 압흔 끝부분에 크랙이 발생하였음을 알 수 있다.

그림 6은 고화성형된 단일 비정질 소결체 및 비정질 복합재의 기계적인 특성을 알아보기 위해 압축강도 시험에 의해 얻어진 응력-변형률 곡선을 보여주고 있다. 단일 Cu계(1.90 GPa) 및 Ni계(2.40 GPa) 비정질 소결체에 비해 10%NiA 및 10%CuA를 각각 첨가한 Cu계(2.08 GPa) 및 Ni계(2.86 GPa) 비정질 복합재의 압축강도가 증가함을 알 수 있었다. 이때 각각의 강도의 증가량은 약 10% 및 20% 정도이다. 10% Ni계를 첨가한 Cu계 비정질 복합재의 경우 Cu계 비정질 기지 내에 더 강한 Ni계 비정질 상이 균일하게 분포되었기 때문이고 10% Cu계를 첨가한 Ni계 비정질 복합재의 경우 압축강도 증가는 Ni계 비정질 기지 내에 Cu계 나노결정상이 형성되었기 때

문이라 판단된다.

한편, 단일 Cu계 및 Ni계 비정질 소결체와 10% CuA를 첨가한 Cu계 비정질 복합재에서는 연신 없이 파단이 일어났으나, 10% NiA를 첨가한 Cu계 비정질 복합재의 경우 미세하지만 약간의 연신이 나타났음을 알 수 있다. 전반적으로 연신의 정도는 작지만, 커다란 강도의 감소를 수반하지 않고 나타나는 연신의 거동은, 고강도 고인성 비정질/비정질 복합재의 제조가 추가적인 연구를 통하여 가능하리라 예상할 수 있다. 이때 고려되어야 할 요소로서는 기지재와 강화재의 입도분포, 혼합률, SPS공정 등의 최적화를 들 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

기존에 시도된 바 없는 비정질/비정질 복합재료를 가스 분무법 및 SPS 공정을 이용하여 제조하였다. 이때 기지재 및 강화재로 쓰인 각각의 비정질 분말 조성은  $\text{Cu}_{34}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ (CuA) 및  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{13}\text{Nb}_7\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Al}_1$ (NiA)이었으며, 복합재의 조성은 CuA/10NiA, 및 NiA/10CuA이었다. 두 비정질 분말의 열적 특성 차이를 이용하여 SPS한 결과 NiA/10CuA는 Ni계 비정질기지에 Cu계 나노결정상이 분산되었고, CuA/10NiA의 경우 Cu계 비정질에 Ni계 비정질이 강화상으로 분포되는 미세조직을 형성하였다.

Cu계 및 Ni계 단일 비정질 소결체에 비해 10% Ni계 및 Cu계를 첨가한 비정질 복합재의 기계적 특성이 현저히 증가 되었다. 이는 Cu 비정질 상보다 더 강한 제2상의 Ni 비정질상의 균일한 존재와 Cu계 나노결정질의 균일한 분포에 기인한 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

1. G. Shao: *Intermetallics*, **11** (2003) 313.
2. A. Inoue: *Acta Mater.*, **48** (2000) 279.
3. W. B. Kim, B. J. Ye and S. Yi: *Meta. & Mater. Interna.*, **10**(1) (2004) 1.
4. B. Clausen, S.-Y. Lee, E. Ustundag, C. C. Aydiner, R. D. Conner and M. A. M. Bourke: *Scripta Mater.*, **49** (2003) 123.
5. G. He, J. Eckert and W. Loeser: *Acta Mater.*, **51** (2003) 1621.
6. C. Fan, R. T. Ott and T. C. Hunfnagel: *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 1020.

7. J. K. Lee, H. J. Kim, M. Yamasaki, Y. Kawamura and J. C. Bae: *Mater. Sci. Forum*, **475-479** (2005) 3419.
8. H. Kato, K. Yubuta, D. V. Louzguine, A. Inoue and H. S. Kim: *Scripta Mater.*, **51** (2004) 577.
9. Y. Kwamura, H. Kato, A. Inoue and T. Masumoto: *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 2008.
10. D. J. Sordelet, E. Rozhkova, P. Huang and M. C-Dahlborg: *J. Mater. Res.*, **17** (2002) 186.