

Cu기 벌크 비정질 복합재의 성형 및 특성

이진규* · 김택수

한국생산기술연구원 신소재본부

Consolidation and Characterization of Cu-based Bulk Metallic Glass Composites

Jin Kyu Lee* and Taek Soo Kim

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

(Received November 23, 2007; Accepted December 14, 2007)

Abstract The Cu-based bulk metallic glass (BMG) composite was fabricated by spark plasma sintering (SPS) using of gas-atomized metallic glass powders and ductile brass powders. No defect such as pores and cavities was observed at the interface between the brass powder and the metallic glass matrix, suggesting that the SPS process caused a severe viscous flow of the metallic glass and brass phases in the supercooled liquid region, resulting in a full densification. The BMG composites shows some macroscopic plasticity after yielding, although the levels of strength decreased.

Keywords : Bulk metallic glass, Composite, Powder, Spark plasma sintering

I. 서 론

1993년 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 합금에서 수 K/s의 낮은 냉각속도하에서도 비정질상이 형성됨이 보고된 이후 Ti-, Cu-, Fe-기 등 여러 합금 계에서 벌크 형태의 비정질 합금이 보고되었다. 벌크 비정질 합금은 결정립계가 존재하지 않고 원자가 무질서한 조밀 충전 구조를 가짐에 의해 기존 결정질 합금에서 비해서 우수한 항복강도, 탄성한계, 내부식성 등의 우수한 재료특성을 가지고 있으나¹⁾, Zr-, Pd-기를 제외한 대부분의 합금에서 직경 10 mm 이내의 제한된 비정질 형성능을 가짐으로서 그 산업적 응용 및 활용에 단점이 되어왔다. 또한 상온에서 변형시 전단 띠의 집중적인 형성에 의해 소성변형이 국부적인 영역에서 제한되므로 항복이 일어남과 동시에 급작스런 파괴가 일어남으로 구조용 재료로서 사용되는데 제약이 따른다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 비정질 분말에 제 2상 분말을 혼합하여 결정화 온도 이하의 과냉각 액상영역에서 비정질 고유의 점성유동에 의한 소성 변형을 이용하여 성형함으로써 크기 제한의 단점을 극복함과 동시에 비정질 상내에 제 2상의 존재로 인해 전단 띠의 전파를 억제하고 다중 전단 띠 형성함으로써 연성 및 파괴인성을 증가시키고자 하는 연구가 최근에 활발히 진행 중이다³⁻⁵⁾. 최근에 개발된 비정질 합금들은 50 K 이상의 넓은 과냉각액상영역을 가지므로 이 구간에서 비정질 합금의 Newtonian viscous flow 특성을 이용하여, 비정질 분말을 열간 압축(hot pressing)⁶⁾, 온간압출(warm extrusion)⁷⁾, 방전플라즈마소결(Spark plasma sintering)⁸⁾ 등의 분말 성형법에 의해 벌크화 하는 것이 가능하다. 비정질 분말을 분말성형법에 의해 벌크로 제조하는 경우 과냉각액상영역의 온도구간에서 결정화에 대한 time-temperature-transformation 자료 및 점도에 관한 자

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

료를 얻는 것이 중요하며 이로부터 결정화를 일으키지 않으면서 성형이 가능한 온도, 시간 및 필요한 성형압력을 예측할 수 있다.

일반적으로 분말성형법에 의한 벌크 비정질 복합재의 제조는 제 2상의 종류에 따라 다양한 특성의 제어가 가능하며, 과냉각액상영역에서 비정질 분말의 Newtonian viscous flow가 일어나기 때문에 분말 사이의 계면특성이 좋으며 기계적 특성이 우수한 복합재를 제조할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 가스분무법으로 Cu기 비정질 분말을 제조하고, 제조된 비정질 분말을 기지로 하고 제 2상으로 brass 분말을 선택하여 기계적 혼합 후 분말성형법에 의해 벌크 비정질 복합재를 제조하였다. 분말성형법으로는 방전플라즈마 소결법을 이용하였으며, 제 2상의 분율이 성형거동 및 기계적 성질에 미치는 영향을 고찰하였다.

II. 실험 방법

$\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ (at%) 조성의 비정질 분말을 제조하기 위해 진공플라즈마용해(Vacuum Plasma Melting) 장비에 의해 제조된 모합금을 진공 가스분무기(Gas atomizer)의 용해 챔버에 장입하여 1350~1450°C에서 재용해 후, 가스분무하여 비정질 분말을 제조하였다. 가스분무를 통해 제조된 90 μm 이하의 Cu기 비정질 분말과 brass 분말을 각각 9:1, 8:2, 7:3의 부피비율로 turbulent mixer기를 이용하여 혼합한 후, 분말을 초경몰드에 장입 후 방전플라즈마 소결장치를 이용하여 벌크 형태로 성형하였다. 성형시 압력은 600 MPa 이었으며, Cu기 비정질 복합분말의 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, 광학현미경(OM) 및 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 미세조직을 관찰하였다. 시편의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g), 결정화 온도(crystallization temperature, T_x) 및 결정화시 열량변화(ΔH)는 시차열분석기(DSC)를 사용하여 측정하였으며, 기계적 특성을 평가하기 위하여 2×2×4 mm의 시편을 상온에서 초기변형율 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 의 속도로 일방향 압축시험을 행

하였다. 파괴된 시편의 파편은 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 가스분무에 의해 제조된 Cu기 비정질 분말과 상용 brass 분말의 형태를 보여주고 있다. 비정질 분말은 진구 형태의 깨끗한 표면을 보여주고 있으며, 일부 분말에서 작은 위성분말들을 관찰할 수 있고, 상용 brass 분말은 가스분무에 의해 제조된 Cu기 비정질 분말과 달리 불규칙한 형태를 띠고 있음을 알 수 있다. 제조된 Cu기 비정질 분말은 XRD와 DSC 분석결과 모두 비정질 구조를 가지고 있음을 확인하였으며, 유리전이 온도(T_g), 결정화 온도(T_x), 결정화엔탈피(ΔH)는 각각 716 K, 767 K, 62.3 J/g 이었다.

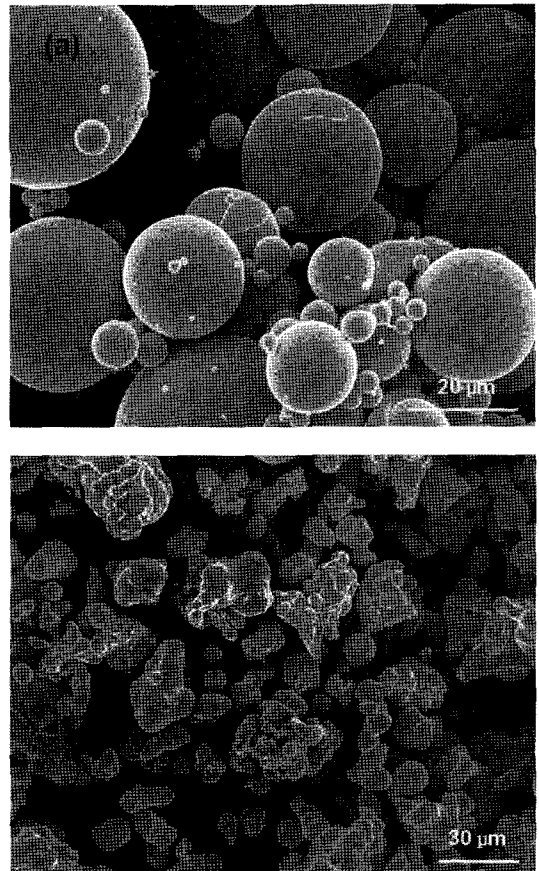


Fig. 1. Scanning electron micrograph of metallic glass powders: (a) $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ and (b) brass.

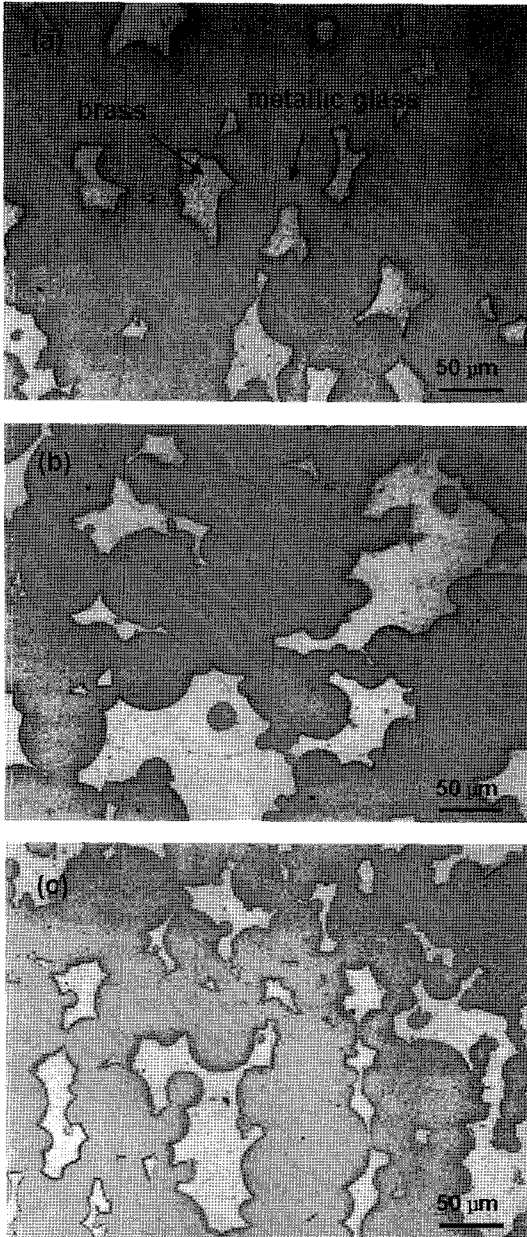


Fig. 2. Optical micrographs of the consolidated BMG composite containing brass: (a) 10 vol%, (b) 20 vol% and (c) 30 vol% of brass.

그림 2는 방전플라즈마 소결법에 의해 제조된 10, 20, 30 vol%의 brass 상을 가진 Cu기 벌크 비정질 복합재의 연마된 단면으로부터 얻어진 미세조직 사진을 보여주고 있다. 제 2상인 brass 상이 Cu기 비정질 기지 내에 균일하게 분포되어 있으며, 기공이나

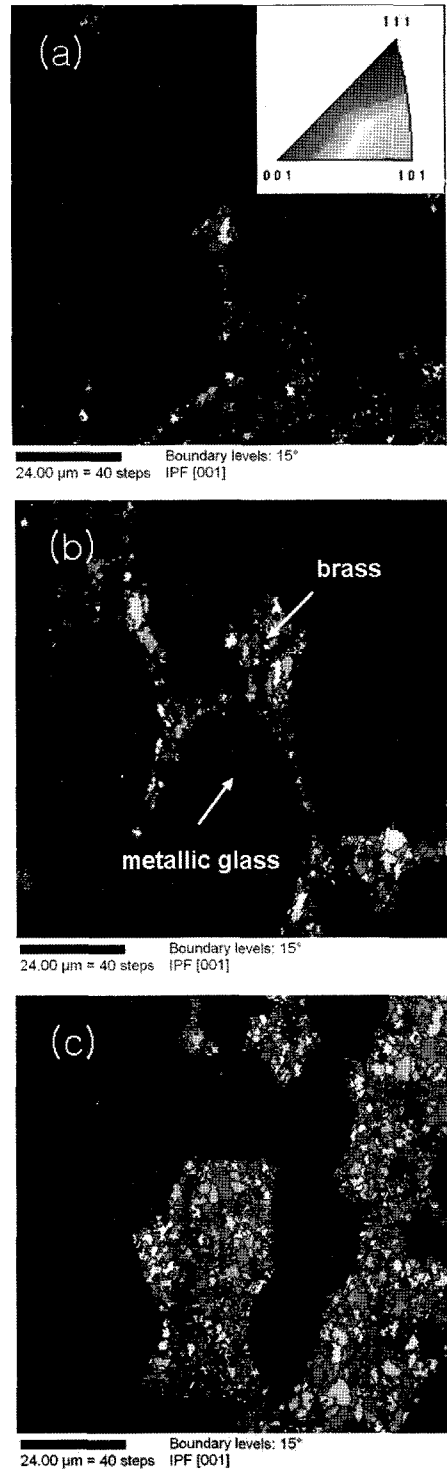


Fig. 3. Orientation imaging maps of the consolidated BMG composite containing brass: (a) 10 vol%, (b) 20 vol% and (c) 30 vol% of brass.

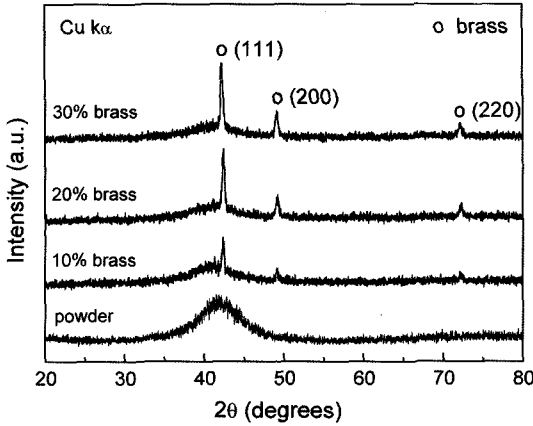


Fig. 4. XRD patterns taken from the consolidated BMG composites and $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ metallic glass powders.

결합 등이 없는 치밀한 조직을 보여주고 있다. 이러한 치밀한 미세조직은 주어진 성형조건(720 K, 60 초, 600 MPa)에서 비정질 분말의 viscous flow와 brass 분말의 낮은 flow stress에 의한 소성변형에 의한 것으로 사료된다. 그림 3은 비정질 복합재의 OIM(Orientation Imaging Maps) 관찰 결과를 보여주고 있다. 비정질 기지내에 brass 상이 약 2~5 μm 의 결정립 크기를 가지면서 분포하고 있으며, 방전플라즈마 소결법에 의해 성형되는 동안 비정질 상의 결정화 및 brass 상의 결정립 성장이 억제되었음을 알 수 있다.

그림 4는 가스 분무법에 의해 제조된 Cu기 비정질 분말과 방전플라즈마 소결 후 얻어진 벌크 복합재 시편의 X선 회절분석 결과를 보여주고 있다. Cu기 비정질 분말에서 얻어진 X선 회절도형에서는 비정질상에서 나타나는 전형적인 halo pattern 외에 다른 결정상의 피크는 관찰할 수 없었으며 따라서 완전한 비정질상이 형성되었음을 알 수 있다. 벌크 복합재 시편의 경우 비정질 상을 나타내는 halo pattern과 brass 결정상을 나타내는 피크가 같이 겹쳐서 나타나는 것을 관찰할 수 있으며, 이로부터 벌크 비정질 복합재가 형성된 것을 알 수 있다.

그림 5는 성형된 벌크 비정질 복합재와 Cu기 비정질 분말의 시차열분석 곡선을 보여주고 있다. 모든 시차열분석 곡선은 과냉각 액상영역으로 비정질 천이현상이 나타나는 전형적인 흡열곡선을 나타내고 있으며, 결정화 거동에 의해 나타나는 두개의 연속적인

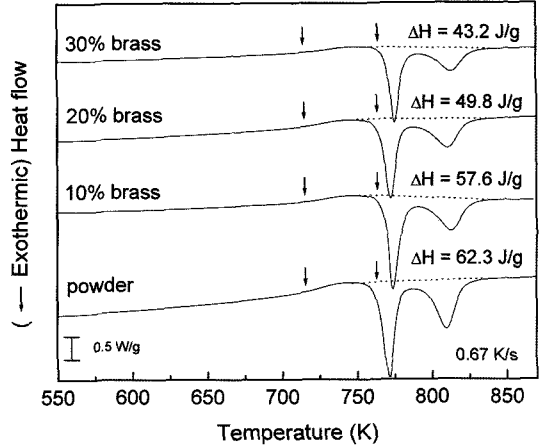


Fig. 5. DSC traces obtained from the consolidated BMG composites and $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ metallic glass powders.

발열 피크를 보여주고 있다. Brass 상을 함유한 비정질 복합재의 유리천이온도 및 결정화 온도는 Cu기 비정질 분말과 거의 유사한 값을 가졌으며, 동일한 열적 거동을 보여주고 있다. 또한 20 vol% brass 상을 함유한 비정질 복합재의 경우 결정화에 필요한 발열량이 약 49.8 J/g으로 Cu기 비정질 분말의 경우의 발열량 62.3 J/g에 비해 약 20% 정도 감소된 것을 알 수 있으며, 이는 초기에 혼합된 brass 상의 부피 분율과도 잘 일치하며 방전플라즈마 성형동안 결정화가 발생하지 않았음을 알 수 있다.

제조된 벌크 비정질 복합재의 기계적 특성을 확인하기 위해 압축시험을 행하였다. 그림 6은 분말성형법에 의해 제조된 Cu기 벌크 비정질 합금 및 벌크 비정질 복합재의 압축 응력-변형률 곡선을 보여주고

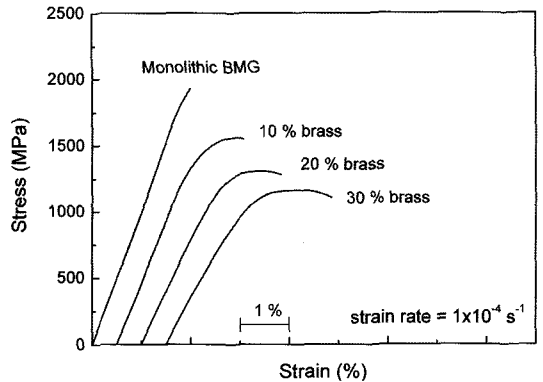


Fig. 6. Stress-strain curves of the monolithic BMG and BMG composites.

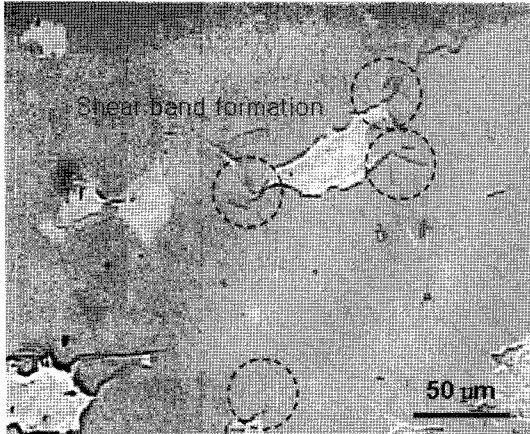


Fig. 7. Optical micrograph showing shear band formation of the BMG composite containing 20 vol% brass.

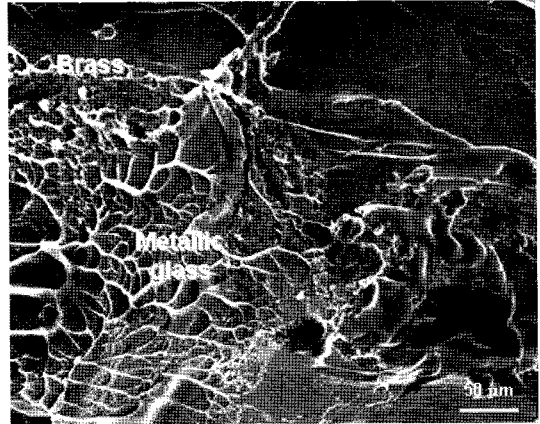


Fig. 8. Scanning electron micrograph of compressive fracture surface failed BMG composite containing 20 vol% brass.

있다. $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 벌크 비정질 단일상 합금의 경우 주조에 의해 제조된 벌크 비정질 합금의 경우와 비슷한 1920 MPa의 높은 압축강도를 가지나, 소성변형 영역없이 바로 파괴가 일어나는 것을 볼 수 있다. Brass가 함유된 벌크 비정질 복합재의 경우는 brass의 함량이 증가함에 따라 강도는 감소하지만 소성변형 영역은 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 20 vol% brass 상을 함유한 비정질 복합재의 경우 강도는 1320 MPa로 감소하였지만 탄성변형 후 약 1.4%의 연신율을 나타내고 있다. 이러한 연신율의 향상에 미치는 제 2상인 brass의 첨가효과를 알아보기 위해 압축하중을 20 vol% brass 상을 함유한 비정질 복합재 시편에 가하다가 항복점 직후에서 하중을 제거한 후 그 미세조직을 관찰하였다. 그림 7에서 보는 것과 같이 brass 상과 비정질 상과의 계면에서 여러 개의 전단 띠가 생성됨을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 비정질 합금은 상온에서 변형시 소성변형이 전단 띠 주위의 국부적인 영역에 제한됨으로 항복과 동시에 급작스런 파괴가 일어나게 된다^{9,10}). 따라서 비정질 합금의 소성을 향상시키기 위해서는 다중 전단 띠를 형성하고 이와 동시에 전단 띠의 전파를 억제하여야 한다. 그림 7의 결과로부터 brass가 포함된 벌크 비정질 복합재의 경우, 제 2상인 brass상과 비정질상과의 계면에서 다중 전단 띠가 형성되고, 형성된 전단 띠의 전파가 제 2상인 brass 상에 의해 억제됨에 의해 소성변형 영역이 증가하는 것으로 사료된다.

그림 8은 벌크 비정질 복합재의 압축시험 후 주사전자현미경으로 파면을 관찰한 사진이다. 비정질 기지상 영역에서는 비정질 재료의 전형적인 vein 형상을 관찰할 수 있으며, brass 상 영역에서는 연성의 파괴의 경우 나타나는 dimple 형태의 파면을 확인할 수 있었다.

이상의 결과로부터 본 연구에서는 Cu기 비정질 분말과 brass 분말을 혼합한 후 방전플라즈마 소결공정을 이용하여 연성이 향상된 벌크 비정질 복합재를 제조하였으며, 이러한 연성의 증가는 비정질 기지와 제 2상인 brass상의 계면에서의 다중 전단 띠의 형성에 기인한 것으로 사료된다.

IV. 결 론

가스 분위에 의해 제조된 Cu기 비정질 분말과 brass 분말을 혼합한 후 방전 플라즈마 소결공정을 이용하여 결합 등이 존재하지 않는 치밀한 벌크 비정질 복합재를 제조하였다. 이러한 성공적인 비정질 복합재의 제조는 과냉각액상영역에서 비정질 분말의 점성유동과 brass 분말의 낮은 flow stress에 의한 소성변형에 기인하는 것으로 사료된다. 벌크 비정질 복합재는 항복현상 후 약 2% 정도의 소성변형을 보여주고 있으며, 이러한 소성변형은 비정질 기지와 제 2상인 brass상의 계면에서의 다중 전단 띠의 형성에 기인한 것으로 사료된다.

참고문헌

1. A. Inoue: *Acta Mater.*, **48** (2000) 279.
2. A. L. Greer and E. Ma: *MRS Bulletin*, **32** (2007) 611.
3. D. H. Bae, M. H. Lee, S. Yi, D. H. Kim and D. J. Sordélet: *J. Non-Cryst Solids*, **337** (2004) 15.
4. D. H. Bae, M. H. Lee, D. H. Kim and D. J. Sordélet: *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 2312.
5. S. Venkataraman, E. Rozhkova, J. Eckert, L. Schultz and D. J. Sordélet: *Intermetallics*, **13** (2005) 833.
6. P. Y. Lee, M. C. Kao, C. K. Lin and J. C. Huang: *Intermetallics*, **14** (2006) 994.
7. M. H. Lee, D. H. Bae, W. T. Kim, D. H. Kim, E. Rozhkova, P. B. Wheelock and D. J. Sordélet: *J. Non-Cryst Solids*, **315** (2003) 89.
8. J. K. Lee, H. J. Kim, T. S. Kim, S. Y. Shin, Y. C. Kim and J. C. Bae: *J. Mater. Process. Tech.*, **187-188** (2007) 801.
9. C. C. Hays, C. P. Kim and W. L. Johnson: *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 2901.
10. H. Choi-Yim and W. L. Johnson: *Appl. Phys. Lett.*, **50** (2002) 2737.