

Ni계 벌크 비정질 복합재의 제조

이진규*

한국생산기술연구원 신소재본부

Synthesis of Ni-based Bulk Metallic Glass Composites

Jin Kyu Lee*

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

(Received May 23, 2008; Accepted July 21, 2008)

Abstract The Ni-based bulk metallic glass matrix composites were fabricated by spark plasma sintering of mixture of gas-atomized metallic glass powders and ductile brass powders. The successful consolidation of metallic glass matrix composite was achieved by strong bonding between metallic glass powders due to viscous flow deformation and lower stress of ductile brass powders in the supercooled liquid state during spark plasma sintering. The composite shows some macroscopic plasticity after yielding, which was obtained by introducing a ductile second brass phase in the Ni-based metallic glass matrix.

Keywords : Bulk metallic glass, Composite, Powder, Consolidation

1. 서론

1960년대 Au-Si 합금계에서 최초로 비정질상이 보고된 이후 1980년대에 들어서서 Pd계, Mg계, Zr계 합금 등에서 벌크 형태의 비정질 합금이 보고되었다. 벌크 비정질 합금은 커다란 탄성한계를 가지며, 결정립계, 전위 등이 존재하지 않아 부식 저항성과 기계적 특성이 우수한 특성을 가지고 있다. 하지만 벌크 비정질 합금은 파단 이전에는 이론강도에 가까운 높은 강도를 가지지만, 상온에서는 매우 낮은 소성 변형율을 가짐으로서 그 산업적 응용 및 활용에 제한이 되어왔다[1]. 이러한 낮은 소성 변형율은 상온 변형시 전단 띠의 집중적인 형성에 의해 소성변형이 국부적인 영역에서 제한됨에 따라 항복이 일어나고 동시에 급작스런 파괴가 일어나기 때문으로 알려져 있다[2].

이러한 벌크 비정질 소재의 제한된 연성특성을 향상시키기 위하여, 비정질 기지에 제 2상을 포함시켜

벌크 비정질 복합재료를 개발하고자 하는 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 벌크 비정질 복합재는 크게 In-situ[3,4]와 Ex-situ[5,6] 복합재로 구분할 수 있다. In-situ 복합재는 합금설계 및 용기 냉각속도의 제어 등의 공정조건의 최적화를 통해 얻어질 수 있으며, 형성되는 제 2상과 기지간의 계면 안정성 및 기계적 특성이 일반적으로 Ex-situ 복합재에 비해 우수한 특성을 나타낸다. 그러나 냉각속도 등의 공정 변수에 따라 형성되는 제 2상의 종류, 부피분율, 크기 등이 달라지며, 냉각속도에 따라 시편의 크기가 제한되는 단점이 있다. Ex-situ 복합재는 인위적으로 제 2상을 첨가하여 제조가 가능하며 비정질 분말과 제 2상 분말을 혼합한 후 성형하거나 비정질 액상에 제 2상의 분말, 파이버 등의 강화재를 첨가함에 의해 제조할 수 있다. 액상의 비정질 기지에 제 2상을 넣는 경우는 제 2상과 비정질 기지 사이에 반응층이 형성되는 경우도 있으나 전반적인 기계적인 특성은 단일 비정질의 경우와 비교할 때 향상된다. 일반적으

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

로 분말야금법에 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[7,8].

본 연구에서는 가스 분무법으로 Ni계 비정질 분말을 제조하고, 제 2상으로 brass 분말을 선택하여 기계적 혼합 후 분말야금법인 방전플라즈마 소결법에 의해 과냉각액상영역에서 비정질 고유의 점성유동에 의한 소성변형을 이용하여 벌크 비정질 복합재를 제조하고, 그 성형 특성 및 기계적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

$Ni_{59}Zr_{15}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7Al_1$ (at%) 조성의 비정질 분말을 제조하기 위해 진공플라즈마용해(vacuum plasma melter) 장비에 의해 제조된 모합금을 진공 가스 아토마이저(gas atomizer)의 용해 챔버에 장입하여 1200~1250°C에서 재용해 후, 가스분무하여 비정질 분말을 제조하였다. 가스분무를 통해 제조된 90 μm 이하의 Ni계 비정질 분말과 상용 brass(Cu65Zn35) 분말을 각각 9:1, 8:2, 7:3의 부피비율로 분말혼합기(turbulent mixer)를 이용하여 혼합한 후, 분말을 초경몰드에 장입 후 방전플라즈마 소결장치를 이용하여 벌크 형태로 소결하였다. 소결시 압력은 300 MPa 이었으며, Ni계 비정질 복합분말의 과냉각 액상 영역(supercooled liquid region)인 843 K의 온도에서 60 초 동안 소결하여 직경 20 mm, 두께 5

mm 형태를 가진 디스크 형태의 시편을 제조하였다.

제조된 비정질 분말 및 소결체의 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 2x2x4 mm의 시편을 상온에서 초기변형을 1×10^{-4} s⁻¹의 속도로 일방향 압축시험을 행하였으며, 파괴된 시편의 파면은 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 또한 과냉각액상영역에서 점성 특성을 알아보기 위해 열기계적분석기(Thermomechanical analyzer, TMA)를 이용하여 점도를 측정하였으며, 2x2x4 mm의 시편을 압축모드에서 직경 3 mm의 쿼츠 프로브에 의해서 일정한 압축하중을 주고, 0.67 K/s의 속도로 승온하면서 시편의 길이변화를 Ar 분위기 하에서 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 가스분무에 의해 제조된 Ni계 비정질 분말과 상용 brass 분말의 형태를 보여주고 있다. 비정질 분말은 깨끗한 표면을 지닌 구형의 형태를 띠고 있으며, 일부 분말에서 작은 위성분말들을 관찰할 수 있고, 상용 황동 분말은 가스분무에 의해 제조된 Ni계 비정질 분말과 달리 불규칙한 형태를 띠고 있음을 알 수 있다. 그림 2와 3은 제조된 Ni계 비정질 분말의 XRD와 DSC 결과를 보여주고 있으며, 모두 비정질 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 비정질 분

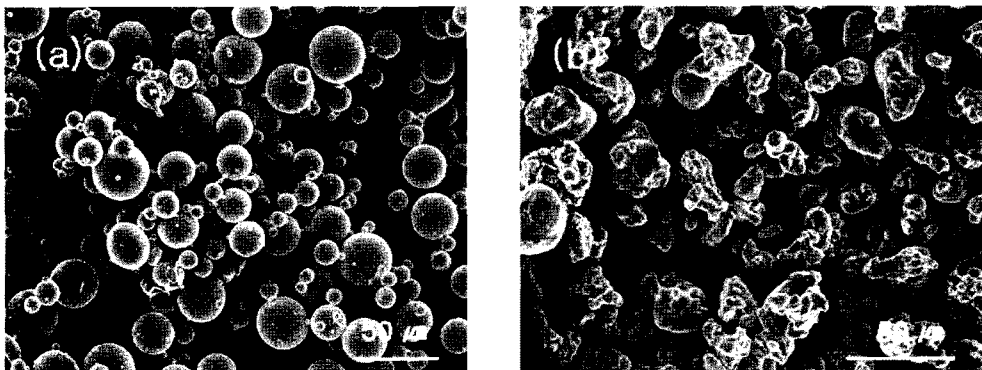


Fig. 1. Scanning electron micrographs of powder: (a) $Ni_{59}Zr_{15}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7Al_1$ metallic glass and (b) brass

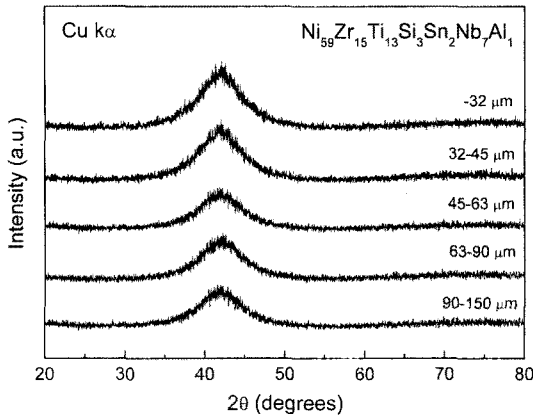


Fig. 2. XRD patterns taken from the $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7\text{Al}_1$ metallic glass powders.

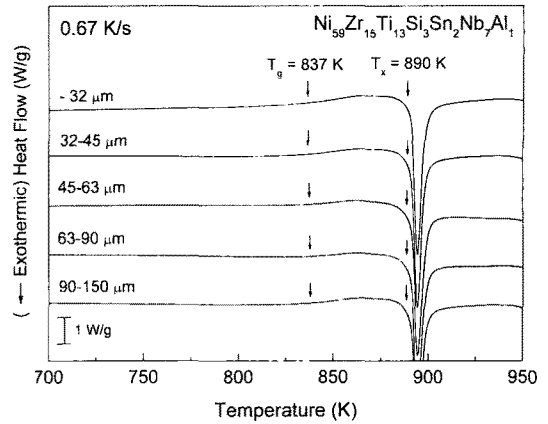


Fig. 3. DSC traces obtained from the $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7\text{Al}_1$ metallic glass powders.

말의 유리전이 온도(T_g), 결정화 온도(T_x), 결정화엔탈피(ΔH)는 각각 837 K, 890 K, 44.9 J/g 이었다.

그림 4는 방전플라즈마 소결법에 의해 제조된 10, 20, 30 vol%의 brass 상을 가진 Ni계 벌크 비정질 복합재의 연마된 단면으로부터 얻어진 미세조직 사진을 보여주고 있다. Ni계 비정질 기지 내에 제 2 상인 brass 상이 균일하게 분포되어 있으며, 기공 등이 존재하지 않는 치밀한 조직을 보여주고 있다. 30% brass를 함유한 복합재의 밀도는 7.918 g/cm^3 이었으며, 제조된 Ni계 벌크 비정질 복합재의 상대 밀도는 99% 이상이었다. 이러한 치밀한 미세조직과 높은 상대밀도는 과냉각액상영역의 온도에서 방전플라즈마 소결에 의해 성형되는 동안 비정질 분말의 viscous flow와 brass 분말의 낮은 flow stress에 의한 소성변형에 의한 것으로 사료된다. Brass 상의 분율이 증가함에 따라 Ni계 비정질 분말의 형태는 분율이 적은 경우와 비교하여 상대적으로 덜 변형되면서 원래의 구형의 형태를 유지하고 있는 것을 관찰

할 수 있는데, 이것은 주어진 소결조건(300 MPa, 840 K)에서 brass 상이 Ni계 비정질상보다 상대적으로 더 많이 변형되는 것에 기인하는 것으로 사료된다.

그림 5는 방전플라즈마 소결 후 얻어진 Ni계 벌크 비정질 복합재 시편의 X선 회절분석 결과를 보여주고 있다. Ni계 벌크 비정질 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 6은 성형된 벌크 비정질 복합재와 Ni계 비정질 분말의 시차열분석 곡선을 보여주고 있다. 모든 시차열분석 곡선은 과냉각 액상영역으로 비정질 천이현상이 나타나는 전형적인 흡열곡선과 결정화 거동에 의해 나타나는 한개의 발열 피크를 보여주고 있다. Brass 상을 함유한 비정질 복합재의 유리전이 온도 및 결정화 온도는 Ni계 비정질 분말과 거의 유사한 값을 가졌으며, 동일한 열적 거동을 보여주고

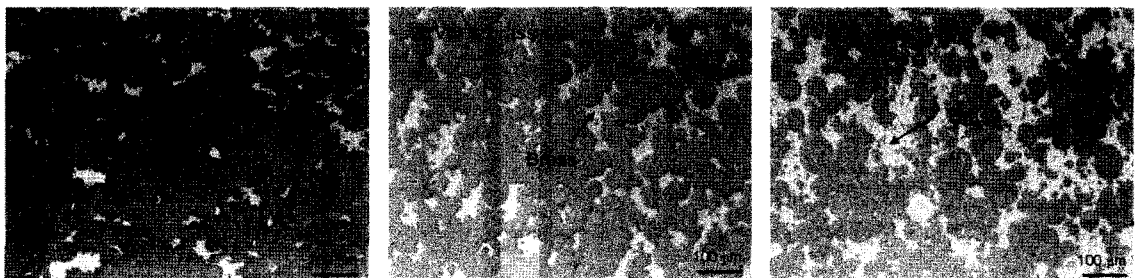


Fig. 4. Optical micrographs of the consolidated Ni-based BMG composite containing brass: (a) 10 vol%, (b) 20 vol% and (c) 30 vol% of brass.

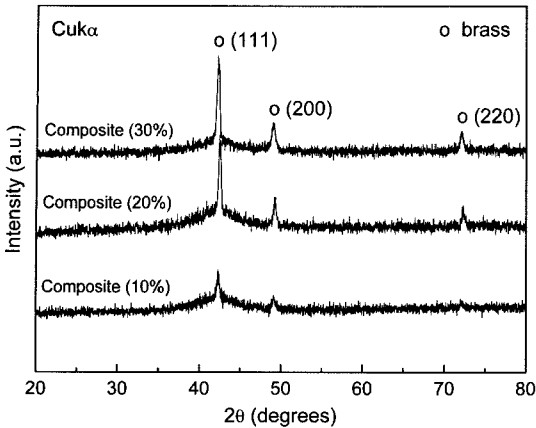


Fig. 5. XRD patterns taken from the consolidated Ni-based BMG composites.

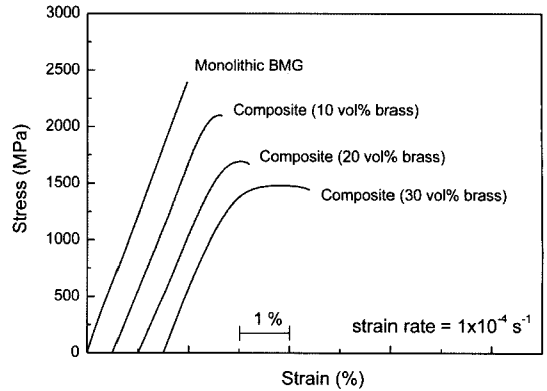


Fig. 7. Stress-strain curves of the monolithic BMG and BMG composites.

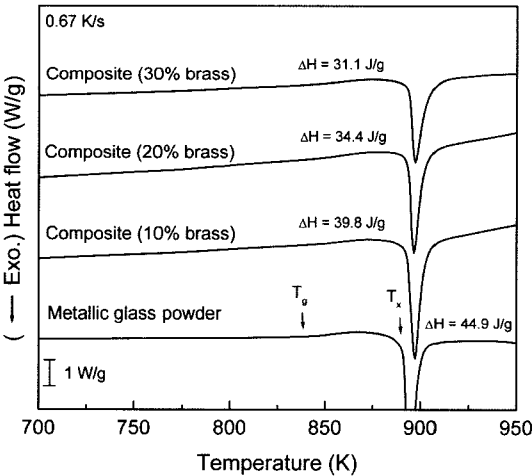


Fig. 6. DSC traces obtained from the consolidated Ni-based BMG composites and $Ni_{59}Zr_{15}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7Al_1$ metallic glass powders.

있다. 또한 30 vol% brass 상을 함유한 비정질 복합재의 경우 결정화에 필요한 발열량이 약 31.1 J/g 으로 Ni계 비정질 분말의 경우의 발열량 44.9 J/g 에 비해 약 30% 정도 감소된 것을 알 수 있으며, 이로부터 방전플라즈마 소결에 의한 소결공정중에 결정화가 거의 발생하지 않았음을 알 수 있다.

제조된 Ni계 벌크 비정질 복합재의 기계적 특성을 확인하기 위해 압축시험을 행하였다. 그림 7은 분말야금법에 의해 제조된 Ni계 벌크 비정질 합금 및 벌크 비정질 복합재의 압축 응력-변형을 곡선을 보여주고 있다. $Ni_{59}Zr_{15}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7Al_1$ 벌크 비정질 단일상 합금의 경우 구조에 의해 제조된 벌크 비정

질 합금의 경우와 비슷한 약 2400 MPa의 높은 압축강도를 가지나, 소성변형 구간 없이 바로 급작스러운 파괴가 일어나는 것을 알 수 있다. Brass가 함유된 벌크 비정질 복합재의 경우는 brass의 함량이 증가함에 따라 강도는 감소하지만 소성변형 영역은 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 30 vol% brass 상을 함유한 비정질 복합재의 경우 강도는 약 1490 MPa로 감소하였지만 탄성변형 후 약 1.8%의 연신율을 나타내고 있다. 일반적으로 비정질 합금은 상온에서 변형시 국부적인 응력집중에 의하여 전단 띠(shear band)의 형성과 동시에 전파가 일어남에 따라 소성 변형영역 없이 갑작스런 파괴가 일어나게 된다[9-10]. 그림 7의 결과로부터 brass가 포함된 벌크 비정질 복합재의 경우, 첨가되는 제 2상인 brass상이 전단 띠의 생성처로 작용하여 다중 전단 띠를 형성함에 의해 소성이 증가할 뿐만 아니라 brass 자체의 연성에 의해 소성변형이 증가하고, 첨가되는 brass 자체의 연성에 의해 강도는 감소하는 것으로 사료된다. 그림 8은 벌크 비정질 복합재의 압축시험 후 주사전 자현미경으로 관찰한 파면을 보여주고 있다. 비정질 기지상 영역에서는 비정질 재료의 전형적인 vein 패턴을 관찰할 수 있으며, brass 상 영역에서는 연성과 파괴의 경우 나타나는 dimple 형태의 파면을 관찰할 수 있다.

성형된 벌크 비정질 복합재의 과냉각 액상영역에서의 초소성 거동을 알아보기 위하여 TMA를 이용하여 과냉각 액상영역에서의 점도(viscosity)를 측정하였다. 이러한 과냉각 액상영역에서의 비정질 복합

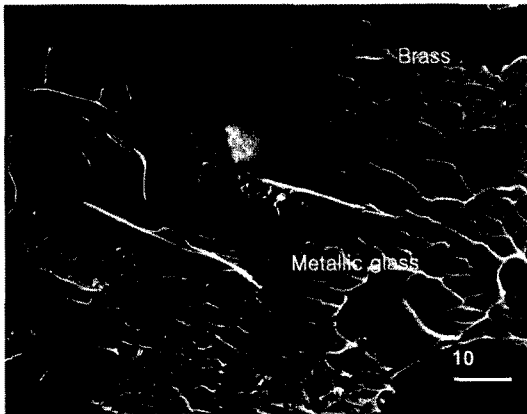


Fig. 8. SEM image of compressive fracture surface failed BMG composite containing 20 vol% brass.

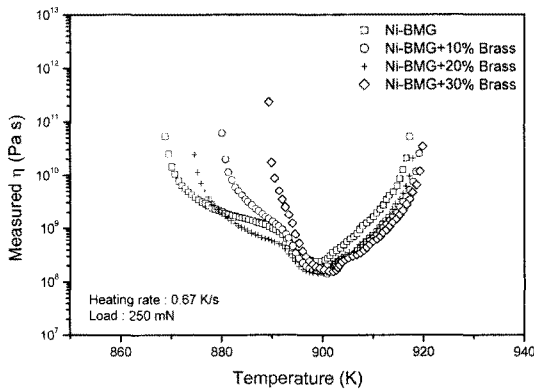


Fig. 9. Measured viscosity of the consolidated BMG composites and as-cast Ni-based BMG.

재의 점도 데이터는 비정질 소재의 viscous flow를 이용한 2차 성형시에 중요한 데이터로 사용될 수 있다. 그림 9는 승온속도 0.67 K/s, 하중 250 mN의 조건하에서 TMA의 parallel plate rheometry 방법에 의해 측정된 온도에 따른 벌크 비정질 복합재 및 같은 조성의 Ni계 벌크 비정질 주조재의 점도의 변화를 보여주고 있다. Brass를 함유한 벌크 비정질 복합재는 모두 유사한 거동을 나타내고 있으며, 온도가 증가함에 따라 점도 값은 낮아지다가 결정화 시작 온도인 900 K 근처에서 최소값인 1.6×10^8 Pas의 값을 가지며, 그 이상의 온도에서는 결정화에 의해 점도가 급격히 증가한다. 최소 점도값은 열적안정성 및 성형 조건을 나타내며, 일반적으로 최소점도가 낮은 경우에 과냉각 액상영역에서의 성형에 유리한 것으로 알려져 있다. Ni계 비정질 복합재의 최소 점

도값은 같은 조성의 $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7\text{Al}_1$ 주조재 비정질 합금의 최소 점도값인 2.4×10^8 Pas와 유사한 값을 가지는 것을 알 수 있으며, 이로부터 과냉각액상영역에서의 변형시 유사한 초소성 거동을 가질 것으로 사료된다.

이상의 결과로부터 본 연구에서는 Ni계 비정질 분말과 brass 분말을 혼합한 후 방전플라즈마 소결공정을 이용하여 소성이 향상된 벌크 비정질 복합재를 제조하였으며, 제조된 벌크 비정질 복합재의 초소성 거동이 같은 조성의 벌크 비정질 주조재와 유사함을 고찰하였다.

4. 결 론

가스 분무에 의해 제조된 Ni계 비정질 분말과 brass 분말을 혼합한 후 방전 플라즈마 소결공정을 이용하여 벌크 비정질 복합재를 성공적으로 제조하였다. 치밀한 미세구조를 가지는 벌크 비정질 복합재는 과냉각액상영역에서 비정질 분말의 viscous flow와 brass 분말의 낮은 flow stress에 의한 소성변형에 기인하는 것으로 사료된다. Brass를 30 vol% 함유한 Ni계 벌크 비정질 복합재는 항복 현상 후 약 1.8% 정도의 소성변형을 보여주고 있으며, 동일 조성의 벌크 비정질 주조재와 유사한 초소성 거동을 가졌다.

참고문헌

- [1] A. Inoue: Acta Mater., **48** (2000) 279.
- [2] J. Eckert, J. Das, S. Pauly, C. Duhamel: J. Mater. Res., **22** (2007) 285.
- [3] Y. C. Kim, J. H. Na, J. M. Park, D. H. Kim, J. K. Lee and W. T. Kim: Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 3093.
- [4] C. C. Hays, C. P. Kim and W. L. Johnson: Phys. Rev. Lett., **84** (2000) 2901.
- [5] H. Choi-Yim, R. D. Conner, F. Szuets and W. L. Johnson: Acta Mater., **50** (2002) 2737.
- [6] D. H. Bae, M. H. Lee, D. H. Kim and D. J. Sordelet: Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 2312.
- [7] D. H. Bae, M. H. Lee, S. Yi, D. H. Kim and D. J. Sordelet: J. Non-Cryst Solids, **337** (2004) 15.
- [8] P. Y. Lee, M. C. Kao, C. K. Lin and J. C. Huang: Intermetallics, **14** (2006) 994.
- [9] M. H. Lee and D. J. Sordelet: J. Mater. Res., **21** (2006) 492.