

## 연질 Cu 분말-가스분무 Ni 계 벌크 비정질 복합분말의 방전플라즈마 소결에 관한 연구

김진천\* · 김용진<sup>a</sup> · 김병기<sup>a</sup> · 김지순

울산대학교 첨단소재공학부, <sup>a</sup>한국기계연구원 분말재료연구센터

### Spark Plasma Sintering of the Ductile Cu-Gas-atomized Ni Bulk Metallic Glass Composite Powders

Jin-Chun Kim\*, Yong-Jin Kim<sup>a</sup>, Byoung-Kee Kim<sup>a</sup> and Ji-Soon Kim

School of Materials Science & Engineering, University of Ulsan, Ulsan, 680-749, Korea

<sup>a</sup>Powder Materials Research Center, Korea Institute of Machinery &  
Materials Changwon, 641-831, Korea

(Received September 18, 2006; Accepted October 14, 2006)

**Abstract** Ni based ( $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_7Sn_3$ ) bulk metallic glass (BMG) powders were produced by a gas atomization process, and ductile Cu powders were mixed using a spray drying process. The Ni-based amorphous powder and Cu mixed Ni composite powders were compacted by a spark plasma sintering (SPS) processes into cylindrical shape. The relative density varied with the used SPS mold materials such as graphite, hardened steel and WC-Co hard metal. The relative density increased from 87% to 98% when the sintering temperature increased up to 460°C in the WC-Co hard metal mold.

**Keywords :** Bulk metallic glass, Spark plasma sintering, Gas atomization, Composite powder

### 1. 서 론

1960년대 급속응고법으로 개발된 아몰퍼스 소재(금속유리, metallic glass)는 냉각 중 결정핵 성장을 위한 재배열을 억제하여 제조하였으며, 이는 기존의 금속재료보다도 고강도, 고내식성과 금속성 광택과 매끄러운 표면을 갖는 특징이 있다<sup>1,2)</sup>. 그러나 아몰퍼스 소재는 아몰퍼스 형성능이 낮아서 통상 제조 가능한 형상이 두께 0.2 mm 이하의 판재, 분말 혹은 극세선 등으로 제한되며, 벌크화 성형이 쉽지 않은 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복한 벌크 비정질(bulk amorphous), 또는 벌크금속유리(bulk metallic glass; BMG)는 1990년 초부터 개발되었으며, 임계 냉각속도가  $10^3 K/s$  이하이고,  $\Delta T_x$ 가 20°C 이상으로 우수한 아몰퍼스 형성능을 가진다. 따라서 Al, Mg계 등 경

량금속과, Ln계, Zr계, Ni계, Fe계, Co계, Ti계 등의 분야에서 개발되고 있으며, 다른 여러 합금분야에서 다양하게 연구들이 진행되고 있다<sup>3-6)</sup>.

이러한 벌크 아몰퍼스 합금의 장점은 액상에서 높은 점도를 가지며, 고체 상태에서는 원자의 이동이 어려워 높은 부식저항과 높은 내마모성을 가진다. 고하중이나 응력 변형 시 에너지의 흡수는 낮고 방출은 높고, 원래형상으로 회복하는 탄성능이 우수해 스포츠용품으로도 유망하다. 특히 과냉 영역(supercooled liquid region, 결정화온도와 유리전이온도 사이 구간)이 수십 °C로 매우 넓어 near net shaping에 아주 유리하여, 극소형 정밀부품의 성형 등에 매우 적합하다.

그러나 벌크 아몰퍼스 합금은 이러한 장점과 독특한 특성에도 불구하고 기존의 결정질 합금에 비하여

\*Corresponding Author : [Tel : +82-52-259-2231; E-mail : jckimpml@ulsan.ac.kr]

소성변형이 거의 없다는 점이 구조재료의 응용에 큰 장애요인이 되고 있다. 하지만, 최근 Cu계 벌크 아몰퍼스 합금에서 고강도 입자를 복합화 하였을 때 고강도를 유지하면서, 연성이 크게 향상된 연구 결과가 제시되었으며<sup>7)</sup>, Zr계 벌크 아몰퍼스에 2상의 나노 입자를 분산하였을 때 고강도고인성을 얻을 수 있음이 제시되었다<sup>8)</sup>. 또한 제 2상의 금속 혹은 세라믹 입자를 혼합하여, 복합분말을 제조하여, 그 기계적 특성을 제어하고자하는 연구도 진행되고 있다<sup>9,10)</sup>. 이는 아몰퍼스 단일상보다는 하이브리드 혹은 복합화 기술을 적용하여 우수한 성능의 벌크 아몰퍼스 하이브리드 합금의 개발이 가능함을 의미한다.

따라서 본 연구에서는 우수한 기계적 특성을 보이는 아몰퍼스 분말을 제조하고, 이들 재료의 연성특성을 향상시키기 위하여, 연질 금속결정재료를 복합화하는 연구를 진행하고자 하였다. 이를 위하여 Kim등은<sup>11,12)</sup> gas atomization으로 Ni계 벌크 아몰퍼스합금 분말을 제조하였으며, 나노 크기의 연질의 Cu 분말을 첨가하여 복합화 하였다. 본 논문에서는 가스분무 공정으로 제조한 Ni계 벌크 아몰퍼스합금 분말과 나노 Cu 분말의 복합분말의 방전플라즈마공정(Spark Plasma Sintering)에 의한 벌크화 공정을 공정 변수에 따라 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 비정질 합금 분말 제조 및 연질 Cu상 복합화 공정

비정질 합금소재로서는 Ni계 비정질 합금 중  $T_x$

Table 1. Composite of the Ni BMG alloy (wt%)

| Elements   | Ni    | Zr    | Ti    | Si   | Sn   |
|------------|-------|-------|-------|------|------|
| NiZrTiSiSn | 52.65 | 28.71 | 13.57 | 1.33 | 3.74 |

Table 2. Thermal properties of the Ni BMG alloy

| Temp. | $T_g$ | $T_x$ | $\Delta T_x$ | $T_m^{SoI}$ | $T_m^{Liq}$ |
|-------|-------|-------|--------------|-------------|-------------|
| °C    | 548   | 604   | 56           | 940         | 999         |
| K     | 821   | 877   | 56           | 1213        | 1272        |

가 가장 큰 소재인  $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Si_2Sn_3$ 을 선택하였다. 표 1은 wt%로 계산된 화학성분을 나타낸다. 주 성분인 Ni은 52.65 wt.%이며 기타 Zr, Ti, Si 및 Sn 성분으로 구성되어 있다. 선정된 합금이 가지는 열적 특성은 표 2와 같다.  $T_g$ 는 548°C,  $T_x$ 는 604°C로, 따라서  $\Delta T_x$ 는 56°C이다. 또한 합금의 고상선 온도는 940°C, 액상선 온도는 999°C이다.

비정질 분말을 제조 공정은 Kim등이<sup>11-12)</sup> 기술한 바와 같이 gas atomizer를 이용하였다. 분말제조는 진공분위기 하에서 1350~1450°C 온도 범위로 가열, 채용해한 후 50bar의 가스압력으로 분사하여 분말을 제조하였다. 본 연구에서 비정질 합금분말의 연질상 복합화 공정은 복합화의 극대화와 연성증가의 최대화를 위하여, 각각의 비정질 분말에 연성금속을 혼합하고자 금속염을 이용한 분무건조(spray drying) 공정을 이용하였다. 그림 1은 각각 가스 분무법으로 제조한 Ni 비정질 분말과 분무건조법으로 연질의 Cu를 복합화한 복합분말의 외형과 XRD 결과를 보여주고 있다. 본 연구에서는 Cu 함량을 최종 조성이 각각 5, 10, 15 wt.%가 되도록 제어하였다.

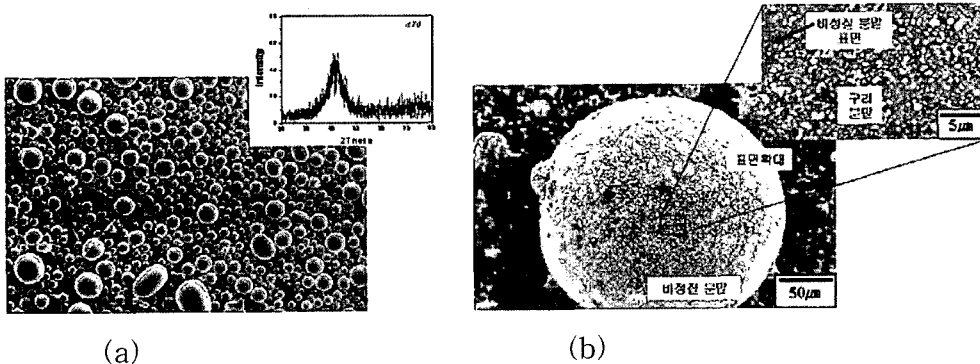


Fig. 1. SEM micrographs of the as-atomized Ni BMG powder and the as-spray dried 10 wt.%Cu-Ni BMG composite powders.

**2.2. SPS 공정에 의한 Ni 비정질 분말 및 Cu-Ni 비정질 복합분말의 벌크화 공정**

가스분무법으로 제조한 Ni-Zr-Ti-Si-Sn 분말의 벌크화 공정 연구를 위하여, 비정질 Ni 분말에 Cu가 혼합된 복합분말을 방전플라즈마소결법(SPS, Spark Plasma Sintering, 스미토모석탄공업, 일본)으로 소결하였다. 최적의 소결온도를 정하기 위하여, 순수 Ni 비정질 분말로 SPS 소결을 진행하였다. 소결온도는 430°C~500°C까지 변화하였으며, 각각의 온도에서 30분간 유지하였다.

통상적으로 SPS 장치에는 소결 몰드는 흑연(graphite)을 사용하는 데 고온에서 사용이 가능하고, 전류 안정성, 고른 열전달에 따른 온도 안정성이 높기 때문이다. 그러나 통상적 흑연 몰드는 견딜 수 있는 최대하중이 50 MPa로써 이 이상에서는 몰드가 견디지 못하고 깨져버린다. 따라서 고밀도를 시편을 제조하기 위해서 본 연구에서는 공구강(SKD) 및 초경몰드(WC-10 wt.%Co)을 사용하여, 조밀화 특성을 비교하였다. 이때 SPS 챔버내의 분위기를 저진공( $110^{-1}$  torr)와 고진공도( $110^{-3}$  torr)으로 변화시켜 조밀화 거동을 조사하였다. 각 소결 온도는 K-type 열전대를 각각의 몰드 중앙에 삽입하여 정밀하게 제어하였다. 소결 압력은 각각 300 MPa와 350 MPa로 변화시켜 소결특성을 조사하였다.

소결 후 소결체의 비밀도는 아르키메데스법을 이용

하여 측정하였으며, 외형 및 미세조직은 광학현미경(OM, optical microscope)과 주사전자현미경(scanning electron microscope)으로 분석하였다. 소결 온도에 따른 소결체의 상변화는 XRD(X-ray diffractometer)을 이용하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 순수 Ni 비정질 분말의 SPS 소결 거동**

그림 2은 순수 가스 분무한 Ni 비정질 분말의 SPS 온도에 따른 XRD 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 500°C이하 온도에서는 40° 부근에서 비정질 피크만을 나타내는 것을 관찰 할 수 있고, 500°C보다 높은 온도에서는 비정질 피크뿐만 아니라 결정질 피크가 관찰 된 것으로 보아 결정화가 된 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 최적의 SPS 온도는 결정화가 일어나지 않는 500°C 부근임을 알 수 있다. 특이한 점은 이 소결온도는 앞서 제시한 순수 Ni 비정질 분말의  $T_x$  온도가 604°C로 SPS 온도인 550, 600°C 보다도 높음에도 불구하고 결정화가 발생한 것으로, SPS중 분말들 사이에서 플라즈마 발생으로 인한 국부적인 온도상승에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 3는 흑연 몰드를 이용하고, 500°C, 50 MPa 압력으로 소결한 시편의 미세구조 변화로 전혀 조밀

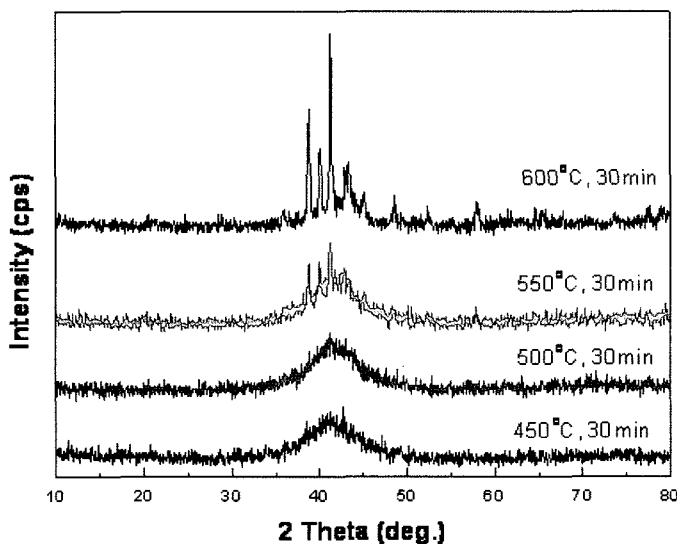


Fig. 2. XRD results of the SPSed specimens with the sintering temperature.

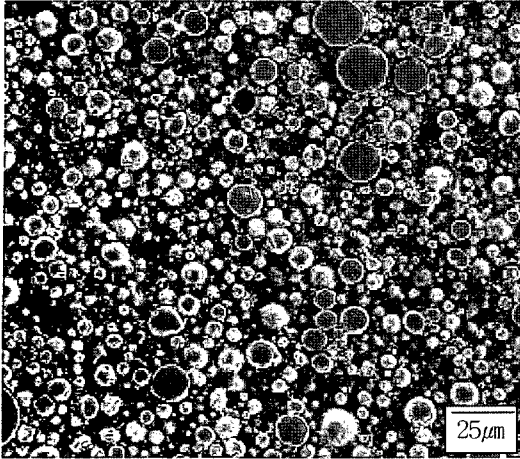


Fig. 3. SEM micrograph of the SPSed samples prepared with the graphite mold.

화가 진행되지 않았으며, 입자도 원료 분말 형태인 구형의 형상을 그대로 지니고 있었다. 이는 낮은 압

력으로 분말들의 충전률이 떨어지기 때문이다. XRD 분석결과 결정질 피크는 보이지 않았다.

그림 4는 흑연 몰드에 비해 더 높은 압력에서 견딜 수 있는 공구강 몰드와 초경몰드를 사용하여, 500°C, 350 MPa에서 소결 후 몰드 재질에 따른 상대밀도와 XRD 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 공구강몰드의 경우 가장 높은 상대밀도를 나타냈지만 Ni 비정질 분말들의 결정화가 발생함을 알 수 있고, 초경 몰드의 경우, SPS 소결 시 고진공 분위기가 저진공 분위기보다 더 높은 상대밀도를 보였다. 저진공의 경우 상대밀도는 많이 떨어지지만 결정화가 되지 않고 비정질 상태임을 보여주고 있다. 공구강 몰드의 경우 소결 중 몰드 재질 자체의 고유저항에 의해, 초경 몰드보다 높은 발열이 발생하여, 온도 과열이 발생하였기 때문이라 판단된다.

순수 Ni 비정질 분말의 소결 압력에 따른 소결체의 미세조직을 그림 5에 나타내었으며, 소결 후 계산

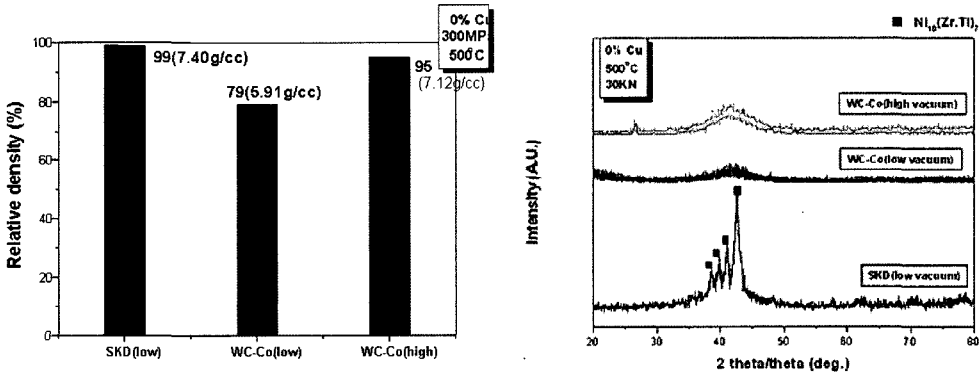


Fig. 4. (a) relative density and XRD results of the SPSed specimens with sintering mold.

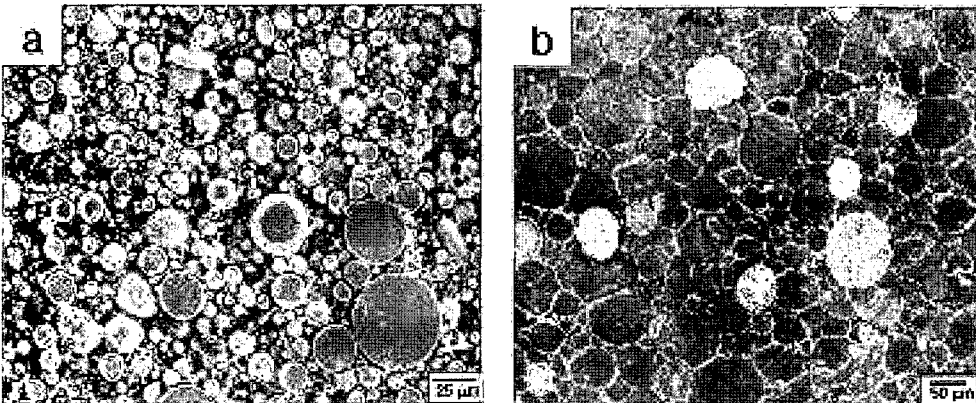


Fig. 5. SEM micrographs of the SPSed specimens with the sintering pressure; (a) 300 MPa and (b) 350 MPa.

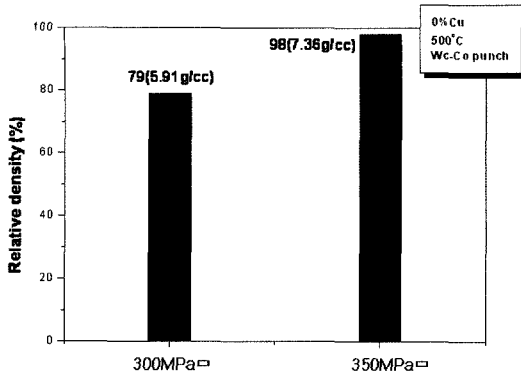


Fig. 6. Relative density of the SPSed specimens with the sintering pressure.

된 상대 밀도값을 그림 6에 도시하였다. 그림에서 보듯이 300 MPa에서는 약간의 분말 합체(coalescence)가 보일 뿐 대부분의 분말이 비정질 분말의 원형상태를 유지하고 있고, 350 MPa에서는 대부분의 분말이 합체되어 있으며, 상대밀도도 300 MPa 비해 훨씬 높은 것으로 보아 거의 완전 조밀화 된 것을 확인할 수 있다. 이때, 경도값은 827Hv를 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 순수 Ni 비정질 분말은 소결 압력 350 MPa이 최적 조건임을 알 수 있다.

### 3.2. SPS에 의한 Cu/Ni 아몰퍼스 하이브리드 벌크화 공정

순수 Ni 비정질의 SPS 공정으로 선정된 소결 조건으로 Cu 코팅 된 Ni 비정질 복합분말을 SPS 하였다. 그림 7은 선정된 소결 조건을 나타내었다. 소결압력 350 MPa, 몰드는 초경재를 사용하였다. 승온

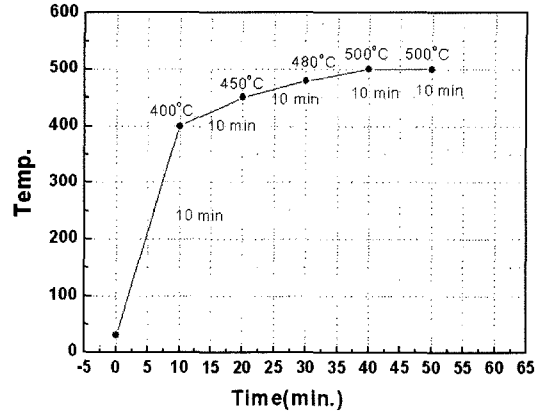


Fig. 7. Process Schedule of Spark Plasma Sintering.

시 과열되는 것을 막기 위해 승온 속도를 달리하여 온도 구배를 주었다.

그림 8은 Cu 함량을 각각 5, 15 wt.% 변화시킨 후, 상대 밀도값과 XRD 결과를 보여주고 있다. 그림에서처럼 Cu 함량이 증가할수록 소결밀도가 감소하였다. 이는 Cu 코팅에 의한 방전 플라즈마 발생이 안 되었기 때문이다. SPS법에서 분말의 소결은 시편 자체의 전기저항에 따른 발열과 몰드의 고유저항에 의한 발열을 소결의 열원으로 이용하고 또, 압력에 따른 마이크로한 열적, 전기적 현상을 이용한다. Cu 함량이 증가하면 분말들 사이에 전류의 전도가 좋아져 발열되는 양이 줄어든다. 따라서, 분말들의 합체가 줄어들어 소결밀도가 감소한 것으로 판단된다. XRD 측정결과에서 보면 500°C, 15%Cu 경우 비정질 피크와 Cu 결정화 피크만을 관찰 할 수 있다. 520°C, 5%Cu인 경우에는 비정질 피크에 Cu 피크

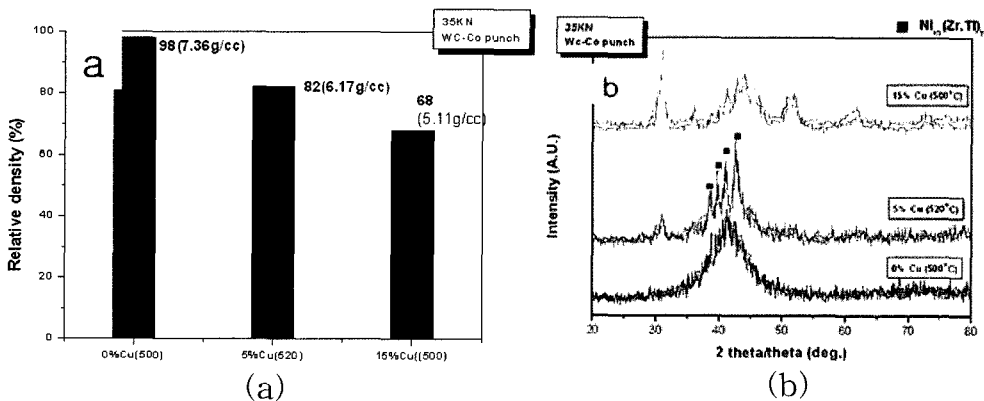


Fig. 8. Relative density and XRD results of the ductile Cu-Ni BMG composite powders as a function of Cu content.

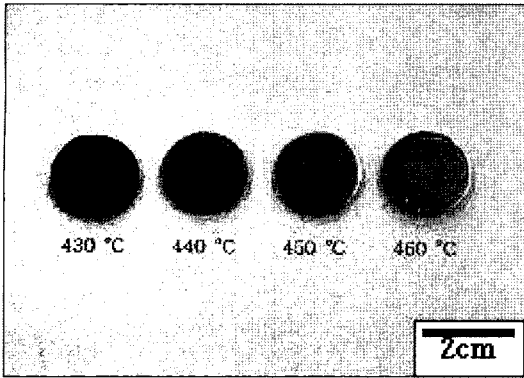


Fig. 9. SPSed specimens of the 10 wt.% Cu-Ni BMG composite powder with the sintering temperature.

외의 다른 결정화 피크가 보임으로써 결정화가 일어난 것을 확인 할 수 있다.

그림 9는 Ni 비정질 분말에 Cu를 10%로 코팅한 후 430°C, 440°C, 450°C, 460°C에서 SPS 한 시편의 외형을 보여주고 있다. 그림에서 보는바와 같이 430°C 및 450°C에서는 SPS 후에 시편 모서리가 쉽게 부스러져, 소결이 완전히 진행되지 않았음을 보여준다. 450°C 및 460°C에서는 소결체가 완전한 원통형 모양을 이루며, 특히 460°C에서는 표면이 매우 매끈하여, 소결이 완전히 진행되었음을 알 수 있다. 그림 10에서는 이들 시편의 비밀도를 나타내었다. 소결 온도가 증가할수록 비밀도는 증가하여, 440°C의 약 87%에서 460°C에서는 약 97%의 비밀도를 나타

내었다.

그림 11은 SPS 전, 후 10% Cu/Ni 비정질 하이브리드의 시편의 XRD 변화를 보여주고 있다. SPS 전에는 broad한 halo pattern을 가지는 Ni 비정질상과 강한 결정질 Cu상만의 피크만이 확인 된다. SPS 후에는 전체적인 피크의 경향은 SPS 전과 유사하나 broad한 비정질 피크에서 약한 결정화 피크가 확인되었다. 특히  $ZrO_2$  피크가 SPS 후에 약하게 확인되었는데 이 산화물 피크는 나노 크기 Cu 코팅 비정질 입자가 대기 중 노출 시 가능한 ① 산소흡착, ② 나노 Cu 자체의 산화 및 Cu 염의 불완전한 환원에 기인하는 ③ 잔유 산소가 SPS 소결 시 비정질 분말과 반응하여 산화물을 형성한 것으로 판단된다.

그림 12는 10%Cu/Ni 비정질 하이브리드 분말을 450°C에서 SPS한 후 광학현미경으로 관찰한 미세조직이다. 그림에서 보는 바와 같이 분말의 조밀화가 일어났지만, 소결 온도가 충분하지 않아 시편 내부에 20~30  $\mu m$  다소 큰 기공이 확인된다. 그림 12(b)는 이들 미세구조를 정밀하게 분석한 사진이다. 분말들 사이의 입계가 확연히 구분되며, 큰 분말들은 SPS 중의 강한 압축력으로 소성 변형이 일어났으며, 특히 화살표①와 같이 작은 입자들에 의해 크게 변형이 일어났다. 흥미로운 점은 이러한 변형에도 비정질 분말 자체의 파괴가 일어나지 않고, 충분히 소성변형이 일어났다는 것이다. 큰 분말들은 화살표②에서와 같이 입계가 전체적으로 분말 초기 형상을 가지면서 소성

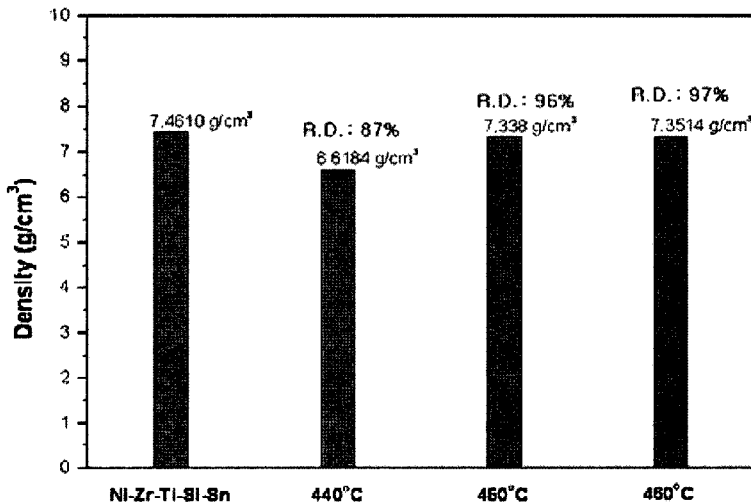


Fig. 10. Sintering densification of the 10 wt.% Cu-Ni BMG composite powder with the sintering temperature.

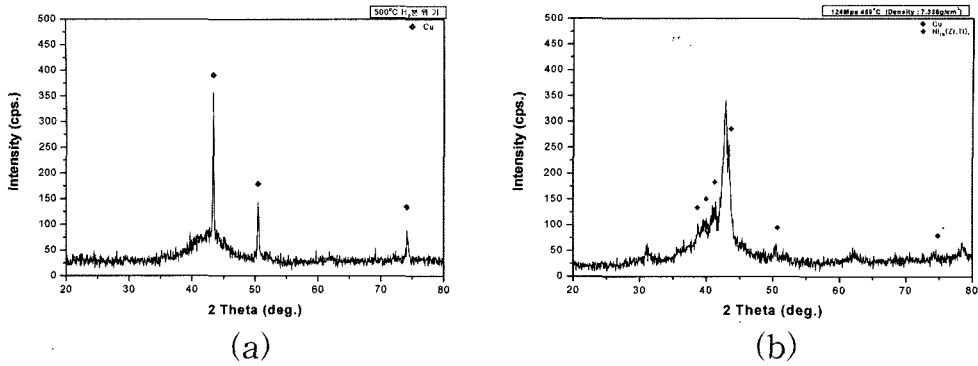


Fig. 11. XRD results of (a) the as-prepared 10%-Ni composite powder and (b) SPSed Specimens produced at 460°C.

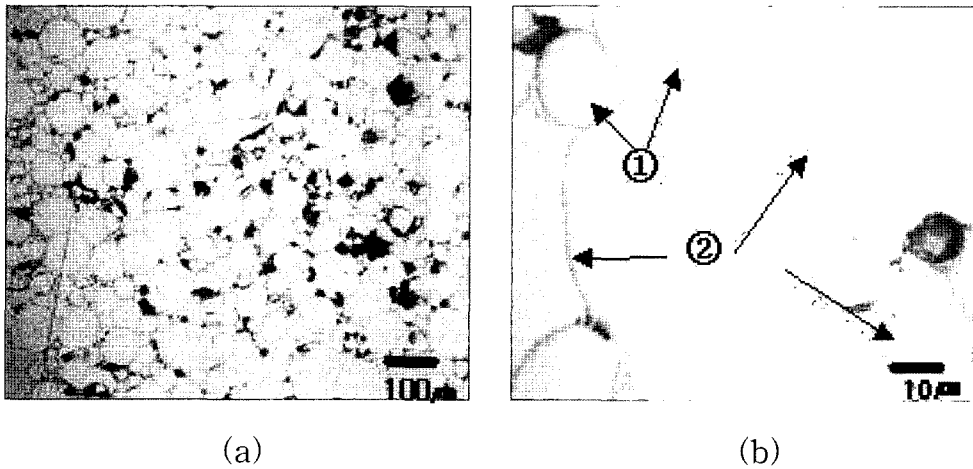


Fig. 12. SPSed specimen of the 10 wt.% Cu-Ni BMG composite powder prepared at 450°C.

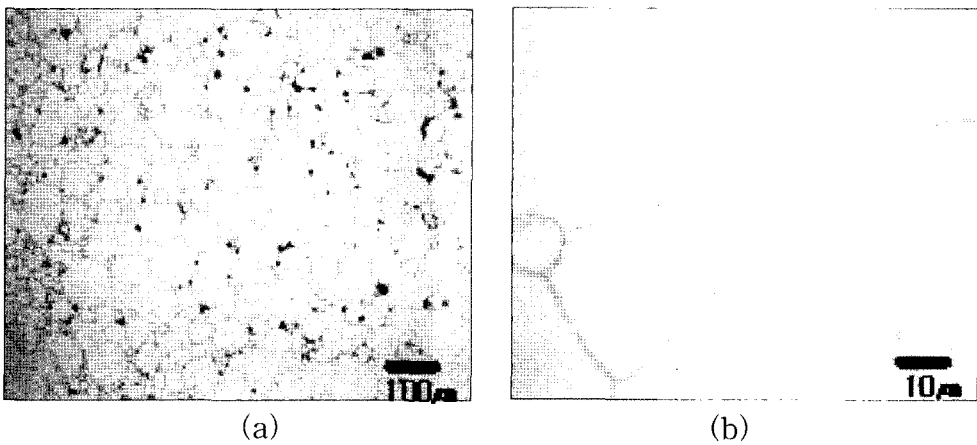


Fig. 13. SPSed specimen of the 10 wt.% Cu-Ni BMG composite powder prepared at 460°C.

변형하였다. 광학현미경 미세조직 관찰에서는 분말 입계에서 코팅된 Cu상을 확인할 수 없었으며, 화살표로 표시된 바와 같이 작은 분말들이 응집되어 있

는 곳에 Cu pool을 확인할 수 있었다.

소결 온도를 10°C 올린 460°C에서 SPS한 소결체의 미세조직은 그림 13에 나타내었다. 그림에서 보는

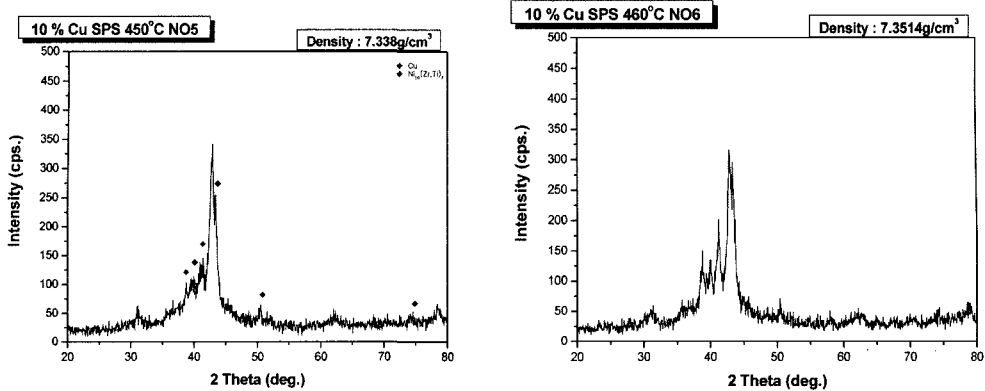


Fig. 14. XRD results of the SPSed 10 wt.% Cu-Ni BMG composites prepared at (a) 450°C and 460°C.

바와 같이 이 온도 조건에서는 기공들이 거의 제거되어, 조밀화가 97% 이상 되었음을 알 수 있다. 그림 13(b)의 고배율 조직 관찰에서는 큰 분말들은 완전히 변형되어, 초기 구형의 분말 형상은 관찰할 수 없다. 앞선 언급한 바와 같이 SPS 공정에서는 성형 몰드의 전기 저항 열과 분말들 사이의 방전에 의한 마이크로 플라즈마에 의한 가열 열 및 강한 압축 변형에 의해 소결이 진행된다. 460°C의 온도는 본 Ni 벌크 비정질 합금의  $T_g$  온도인 548°C 비해 약 90°C 정도 낮은 온도인 동시에 고상 확산만으로 조밀화가 일어나기 불가능한 온도이지만 분말들이 큰 소성 변형을 일으켰다. 특히 분말 경계면이 완전 정수압에서 조밀화된 소결체 조직처럼 직선적으로 변화하고, 삼중점에서 입체들의 force balance(삼중점에서 입체각도는 약 120를 이루고 있음)가 이루어지는 것으로 보아, 분말 사이에서는  $T_g$  온도 이상에서 일어나는 초소성(superplasticity) 거동을 한 것으로 판단된다. 그림 14에서는 450°C 및 460°C의 소결 온도에서 제조한 시편의 XRD 분석 결과로 비정질 halo pattern 내에  $Ni_{10}(Zr,Ti)$  금속간 화합물이 형성되었음을 보여 준다. 이 결과는 비록 SPS 소결 온도가  $T_g$  이하의 온도이지만 분말들 사이의 국부적 plasma 발생으로 금속간 화합물이 형성되는  $T_x$  온도 이상으로 증가할 수 있다는 것을 제시한다.

#### 4. 결 론

가스분무 공정으로 제조한 Ni계 비정질 분말에 연성의 Cu 나노분말을 복합화하여 방전플라즈마 공정

을 이용한 조밀화거동 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 순수 Ni 비정질 분말의 SPS 소결에서 흑연 몰드를 사용할 때 결정화가 일어나지 않는 최적의 온도는 500°C이며, 550, 600°C에서는 SPS중 분말들 사이에서 플라즈마 발생으로 인한 국부적인 온도상승에 결정화 현상이 발생하였다.
2. 공구강몰드와 초경몰드를 사용하여, 500°C, 350 MPa에서 소결 결과 공구강몰드의 경우 가장 높은 상대밀도를 나타냈지만 Ni 비정질 분말들의 결정화가 발생함을 알 수 있었다. 초경 몰드의 경우는 350 MPa에서는 대부분의 분말이 합체되어 있으며, 이때 경도값은 827Hv를 나타내었다.
3. Cu 함량을 각각 5, 15 wt.% 변화시 Cu 함량이 증가할수록 소결밀도가 감소하였다. 이는 Cu 함량이 증가하면 분말들 사이에 전류의 전도가 좋아져 발열되는 양이 줄어들어 소결밀도가 감소한 것으로 판단된다.
4. Cu 함량이 10 wt.%인 복합분말을 460°C에서 SPS한 결과 기공이 거의 제거되어, 조밀화가 97% 이상 되었으며, 분말 경계면이 완전 정수압에서 조밀화된 소결체 조직처럼 직선적으로 변화하고, 비정질 분말이  $T_g$  온도 이상에서 일어나는 초소성(superplasticity) 변형한 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부가 차세대신기술개발사업의 일환으로 지원하고 있는 ‘초고강도·고기능 구조용 금속소재 및 가공기술개발 사업’의 세부과제로서 수



행되었기에 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. P. Duwez: Progress in Solid state chemistry, **3** (1967) 377.
2. P. K. Rastogi and P. Duwez: J. Non-crystalline Solids, **5** (1970) 1.
3. W. L. Johnson: Current Opinion in Solid State and Materials Science, **1** (1996) 383.
4. A. Inoue: Acta Materialia., **48** (2000) 279.
5. S. J. Pang, T. Zhang, K. Asami and A. Inoue: Acta Materialia, **50** (2002) 489.
6. W. B. Kim, B. J. Ye and S. Yi: Metals and Materials International, **1** (2004) .
7. H. Fu, H. Zhang, H. Wang, Q. Zhang, Z. Hu: Scripta Materialia, **52** (2005) 669.
8. C. C. Hays, C. P. Kim and W. L. Johnson: Materials Science and Engineering A, **304-306** (2001) 650.
9. M. H. Lee et al.: Intermetallics, **12** (2004) 1133.
10. Hao Li, Ghatu Subhash, Laszlo J. Kecskes and Robert J. Dowding: Materials Science and Engineering A, **403** (2005) 134.
11. B. K. Kim, B. K. Kim, J. C. Kim: Materials Science Forum, **534-536** (2007) 133.
12. Y. J. Kim, B. K. Kim, J. C. Kim: Materials Science and Engineering A, to be published, (2006).