

분말야금공정을 이용한 비정질 및 복합체 합금 분말의 벌크화 거동

신수민 · 김택수* · 이진규 · 송민석^a · 김정곤^b

한국생산기술연구원 신소재본부, ^a신한다이아몬드공업(주), ^b시립인천전문대학

Application of PM to the Consolidation of Metallic Glassy Powder and its Composites

Sumin Shin, Taek-Soo Kim*, Jin-Kyu Lee, Min Seok Song^a and Jeong Gon Kim^b

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

^aShinhan Diamond Industrial Co.,Ltd., Songdo-dong, Incheon 406-850, Korea

^bIncheon City College, Dowha-dong, Incheon 402-750, Korea

(Received October 5, 2007; Accepted November 5, 2007)

Abstract In the present study, Zr-base metallic glass (MG) and Zr-base BMG/diamond composites were fabricated using a combination of gas atomization and spark plasma sintering (SPS). The microstructure, thermal stability and mechanical property of both the specimens as atomized and sintered were investigated. The experimental results showed that the SPSed specimens could be densified into nearly 100% and maintained the initial thermal stability at the sintering temperature of 630K. In addition, MG/diamond powder composites were successfully synthesised using SPS process. The composites, even a very low diamond volume fraction, generated a significant increase in compressive strength. With increasing the diamond volume fraction, the compressive strength was also increased due to the addition of hardest diamonds. It suggests that these composites would be potential candidates for a new cutting tool material.

Keywords : Metallic glass, Spark plasma sintering, Composite, Diamond, Compressive strength

1. 서 론

결정질 합금과는 달리 액체와 같은 원자배열을 이루고 있는 비정질 합금은 환경에 대한 저항성, 피로 저항성, 강도 및 경도 등의 우수한 물성을 지닌 합금으로 스포츠 용품, 의료용 기구 등과 같은 고부가가치 제품의 소재로 이미 이용되거나 개발되고 있다¹⁾. 그러나 비정질 합금의 형성을 위해서는 높은 냉각속도가 필요하며, 이로 인해 대형화에 어려움이 있다. 이러한 비정질 형성능(glass forming ability)의 한계에 따른 크기 제한은 우수한 물성을 가진 비정질 합금의 구조용 소재로서의 적용에 큰 장애가 되고 있다. 비정질 합금의 우수한 특성을 유지하는 한편 단

점인 비정질 형성능을 향상시키기 위한 방안으로 신합금 설계와 분말 야금공정을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다²⁻⁴⁾. 전자의 경우 그 발전 속도가 더디게 진행되고 있는데, 이는 조성의 복잡성과 비정질 형성능 개선율이 매우 낮기 때문이다.

한편, 분말야금법에 의한 벌크 비정질 제조는 시편의 크기나 형상에 제한을 받지 않고, 또한 제 2상의 종류에 따라서 그 특성 제어가 용이한 장점이 있어 산업적으로 응용 가능성이 매우 높다고 알려져 있다. 비정질 분말을 성형 하기 위해서는 과냉각액상영역(supercooling liquid region)에서 실시하게 되는데, 이는 비정질 합금이 이 구간에서 소성변형을 나타내기 때문이다. 결과적으로, P/M 공정을 이용함으로써

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

비교적 낮은 온도에서 진밀도에 가까운 벌크 시편을 얻을 수 있는 장점이 있다.

다양한 분말의 성형공정 중 방전플라즈마소결(spark plasma sintering) 공정은 도전성 다이와 펀치를 사용하여 다이에 장입된 분말에 on/off 직류펄스 상의 전기 에너지를 인가하여 분말입자간 방전에 의해 순간적으로 발생하는 고온의 플라즈마 에너지와 자체 저항발열에너지, 가압에 의한 기계적 에너지를 동시에 이용하는 새로운 소결 방법으로, 온도조절이 용이하며, 상대적으로 낮은 온도에서 빠른 소결이 가능하므로 난소결성의 금속간 화합물, 비정질재료, 금속기 복합재료, 세라믹스 등의 합성 및 소결을 위한 차세대 조밀화 공정으로 큰 기대를 모으고 있다.

본 연구에서는 $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 조성의 비정질 분말을 이용하여 SPS 공정으로 성형된 벌크 비정질 합금의 비정질 열적 특성 및 기계적 특성변화에 대한 연구를 수행하였다. 뿐만 아니라 다이아몬드공구로서 활용 가능한 비정질 지지 다이아몬드 복합재료를 제조하여 미세조직 및 열적, 기계적 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

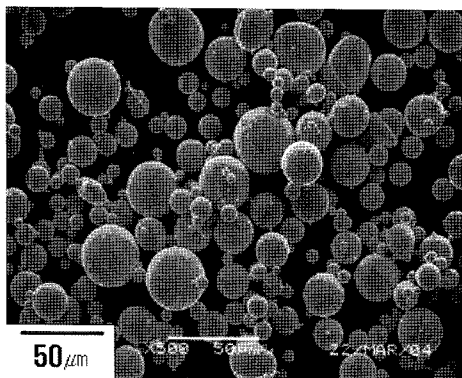
$Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 조성의 비정질 분말을 제조하기 위해 진공플라즈마 용해(Vacuum Plasma Melting) 장비에 의해 제조된 모합금을 가스 아토마이저의 가스 분무 용해로 장입하여 1650~1750K에서 재용해 후, 가스분무하여 비정질 분말을 제조하였다. 그림 1은 Zr계 비정질 분말과 다이아몬드 분말의 형상을 나타낸 사진이다. 그림 1에서 알 수 있듯이 비정질

분말은 표면이 깨끗한 진구형의 형상을 지니고 있으며, 다이아몬드의 분말은 불규칙한 형태의 각형의 형상을 관찰 할 수 있다. 비정질 분말의 입도는 약 12~36 μm 이었으며, 다이아몬드 분말은 1~3 μm 의 입도 분포를 보였다.

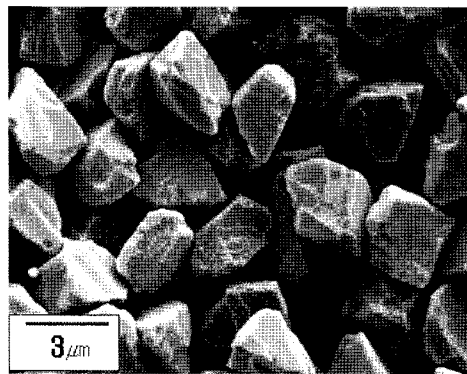
가스분무를 통해 제조된 Zr계 비정질 분말과 다이아몬드 분말을 97.5:2.5, 95.0:5.0, 92.5:7.5, 90:10의 부피비로 각각 혼합하였다. 두 분말의 균일한 혼합을 위하여 분말과 볼의 비를 10:1로 장입하여 20 rpm으로 5시간 turbula 혼합기로 혼합을 실시하였다.

제조된 비정질 분말과 균일 혼합된 비정질/다이아몬드 복합 분말을 초경 몰드에 장입 후 방전플라즈마 소결장치를 이용하여 벌크 형태로 성형하였다. 성형 온도는 다이온도와 분말온도의 편차를 고려하여 비정질 분말의 과냉각 액상영역(supercooled liquid region, ΔT) 보다 약 25K가 낮은 630K에서 성형을 실시하였다. 승온 속도는 소결온도 보다 30K 낮은 온도(T_s-30K)까지는 50°C/min로 유지하였으며, 이후 소결온도(T_s)까지는 5°C/min 속도로 온도를 증가시켰다. 성형 압력은 600 MPa이었으며, 3분 동안 유지하여 직경 13 mm, 두께 5 mm의 원통 형태의 성형체를 제조 하였다.

성형 후 시편의 밀도는 Archimedeon 원리를 이용하여 측정하였으며, 제조된 비정질 분말 및 성형체의 구조분석을 위해 X선 회절분석(XRD)을 행하였으며, 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 미세조직을 관찰하였다. 시편의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g), 결정화 온도(crystallization temperature, T_c) 및 결정화시 열량변화(Crystallization entalpy,



(a)



(b)

Fig. 1. SEM micrographs of Zr-based metallic glass powder as-gas atomized(a) and diamond powder(b).

ΔH 는 시차열분석기(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 측정하였다.

성형한 시편의 기계적 성질을 측정하기 위하여 직경 2 mm, 높이 4 mm의 봉상시편으로 가공 후 상온에서 2.4×10^{-4} /s의 준정적(quasi-static) 변형조건 범위에 해당하는 변형속도로 일 방향 압축시험을 행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

본 연구의 궁극적인 목적은 구조용 재료로서 요구되는 비정질 합금의 크기 제한을 극복하기 위해 가스 분무공정 및 방전 플라즈마 소결법(SPS)을 이용하여 벌크 형태의 비정질 합금을 제조하는데 있다. 그러기 위해서는 비정질 합금의 성형과 동시에 결정화 거동의 억제를 유지하여야 하므로 비정질 분말의 성형이 가능하다고 알려진 T_g 온도 보다 약 20K 낮은 온도에서 600 MPa의 압력으로 3분 동안 실시하였다. 그림 2(a), (b)는 가스 분무에 의해 제조된 비정질 분말과 방전플라즈마 소결로 성형된 비정질 및 비정질/다이아몬드 복합재료의 XRD 분석결과와 시차열분석 곡선을 나타내었다. 가스 분무법으로 제조된 $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 분말과 비정질 성형체는 결정상의 회절 피크가 거의 없는 비정질 단상으로 구성되어 있다는 것을 확인할 수 있었으며, 뿐만 아니라 비정질/다이아몬드 복합재료도 다이아몬드 상 이외에 다른 결정상은 관찰 되지 않았다. 이러한 결과는 SPS 공정 중에 비정질 분말의 결정화(crystallization)나 산화(oxidation)와 같은 화학 반응은 발생하지 않

Table 1. Thermal properties of glassy powder, sintered MG and composites

	T_g (K)	T_x (K)	ΔT (K)	ΔH (J/g)
glass powder	644	749	105	54.3
sintered MG	650	745	95	53.2
sintered composite	650	744	94	54.6

는 것으로 사료된다.

표 1은 비정질 분말과 성형된 비정질 및 비정질/다이아몬드 복합재료의 T_g , T_x , $\Delta T(T_x - T_g)$, ΔH 를 각각 나타내었다. 비정질 분말의 경우, 645K 부근에서 유리천이의 징후를 나타내었으며, 749K에서 결정화가 시작되었다. 즉, 약 105K의 넓은 온도 영역에 걸쳐서 과냉각 액상영역을 유지할 수 있었다. 이는 문헌상에 보고된 주조법에 의해서 제조된 벌크 형태의 비정질 상에 대한 열분석 결과와 거의 유사한 것으로 가스 분무에 의해 제조된 비정질 분말의 열적 안정도가 주조법에 의해 제조된 것과 거의 같다는 것을 보여 준다⁵⁾. 또한 비정질 성형체와 비정질/다이아몬드 복합재료의 T_g , T_x 온도는 비정질 분말과 유사하게 나타났으며, ΔH 값의 변화도 거의 나타나지 않았다. 이는 방전 플라즈마 소결을 이용하여 성형 과정에서 가해지는 열에 의해 비정질 분말에 발생할 수 있는 부분 결정화나 devitrification 현상이 일어나지 않는다는 것을 의미 하며, 비정질 합금의 특성을 성형체에 그대로 실현 할 수 있다는 것을 나타낸다. Xie와 Inoue⁶⁾ 등에 의하면 이러한 결과는 SPS 공정 중 분말 사이에서 발생하는 마이크로한 전기적 현상

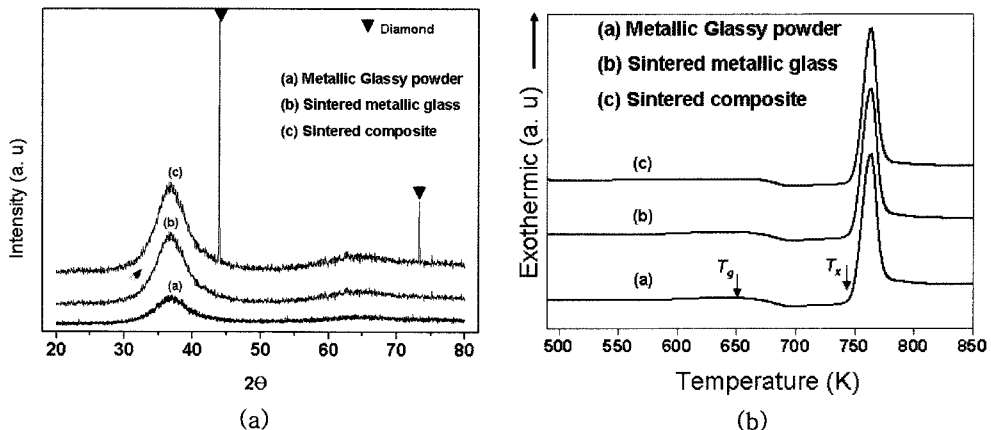


Fig. 2. XRD traces(a) and DSC(b) curves of gas atomized powder and sintered specimens.

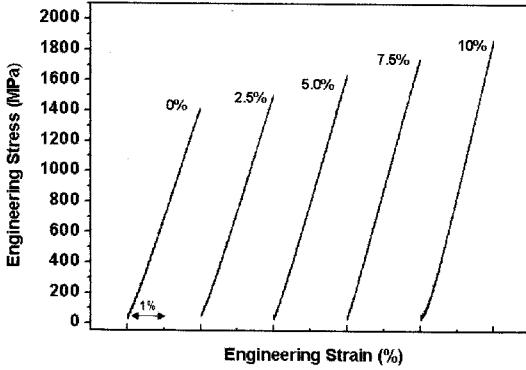


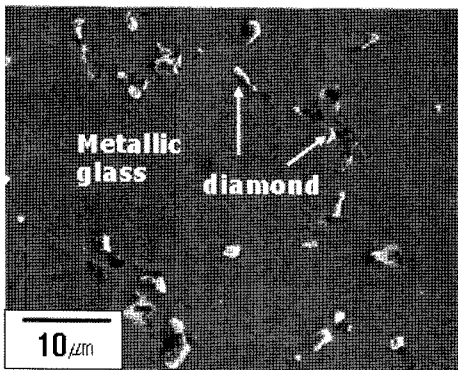
Fig. 3. The compressive stress-strain curves as a function of diamond volume fraction under the constant strain rate of 2.4×10^{-4} /s at room temperature.

에 의해 분말 표면의 산화 막의 제거와 빠른 확산에 따른 비교적 낮은 온도에서 목(neck)의 형성과 짧은 유지 시간 그리고 빠른 냉각속도 때문이라고 보고되

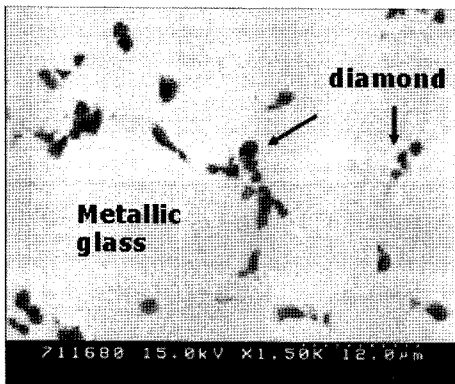
고 있다.

그림 3은 성형한 벌크 비정질 합금(0%)의 상온 준정적 압축응력 변형을 곡선으로서 최대 압축 강도는 1413 MPa를 나타내었으며, 이전 연구⁷⁾에 의하면 주조 공정으로 제조된 $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 조성을 가지는 벌크 비정질 합금의 최대 압축강도는 약 1570 MPa으로 보고되었다. SPS 공정으로 성형한 벌크비정질 합금의 기계적 특성이 주조법에 의해 제조된 벌크 비정질 합금 보다 최대 압축강도가 상대적으로 감소하는 것으로 보이며, 이는 분말 표면에 존재하는 얇은 산화피막에 의한 주조재보다 높은 산소 함유량과 분말 간의 계면에 존재하는 기공 때문이라고 사료된다. 그러나 전체적으로 분말야금공정에 의한 비정질 합금의 벌크화는 매우 적합하다고 판단된다.

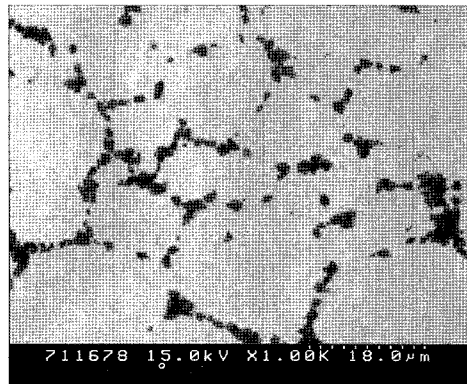
본 연구에서는 비정질 합금의 산업적 적용의 일환으로 다이아몬드공구로 활용 가능한 비정질 지지 다이아몬드 복합재료를 SPS 공정으로 제조하였으며, 성



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. SEM micrographs of sintered specimens contained 5 vol.%diamond (a), (b) and 10 vol.%diamond(c).

형특성에 대한 고찰을 하였다. 다이아몬드 분말을 2.5%, 5.0%, 7.5%, 10.0% 부피비로 비정질 분말과 혼합하였으며, 공정 조건은 앞선 언급한 비정질 성형과 같은 조건으로 실시하였다.

성형된 벌크 복합재의 미세조직을 관찰하기 위해 시편을 기계적으로 연마 후 SEM으로 관찰하였으며, 보다 정확한 다이아몬드의 분포를 관찰하기 위해 BSE 모드를 이용하여 또한 미세조직을 관찰하였다. 그림 4(a)에서 관찰할 수 있는 것처럼 미세조직 내부에 기공이 거의 존재 하지 않는다는 것을 알 수 있다. 또한 그림 4(b), (c)에서 알 수 있듯이 다이아몬드 분말은 비정질 분말 계면에 고르게 분포를 하고 있지만, 비정질 분말과 다이아몬드 분말의 입도 차이 때문에 전체적인 다이아몬드 입자의 분포는 균일하지 못하다는 것을 알 수 있다.

방전 플라즈마 소결장치로 제조된 비정질기지 복합재의 기계적 특성을 확인하기 위해 압축 시험을 행하였다. 다이아몬드 부피 분율이 2.5%, 5.0%, 7.5%, 10% 포함된 복합체의 응력-변형을 곡선에서 볼수 있

듯이, 그림 3은 각각의 시편은 파괴시 까지 측정되었으며, 2%의 압축 변형율까지는 선형으로 증가되었으며 이 후 소성 없이 파괴가 발생하였다. 일반적으로 비정질 합금의 파괴는 전단밴드(shear band)의 전파 결과로 나타나며, 이 전단밴드는 생성과 전파가 거의 동시에 일어나므로 대부분의 비정질 합금은 급작스럽게 파괴가 일어난다. 이 때 비정질 합금의 소성변형은 전단밴드 주위의 매우 좁은 영역에 국한되어 있으며, 비정질 합금의 소성을 향상시키기 위해서는 전단밴드의 급작스런 전파를 억제하여야 한다. 현재까지 보고된 바에 의하면 비정질 기지내에 연질의 입자를 분포 시킬 경우 비정질 기지와 입자 계면에서의 다중 전단밴드(multiple shear band) 형성과 입자의 의해 전단밴드의 전파가 방해되며, 이로 인해 비정질 합금의 변형율이 증가되어 진다고 보고되고 있다. 그러나 본 연구에서는 복합재료 성형체의 연신은 나타나지 않았으며, 다이아몬드 분율 증가에 따라 최대 압축강도가 혼합 법칙(rule of mixture)에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 상대적으로 강

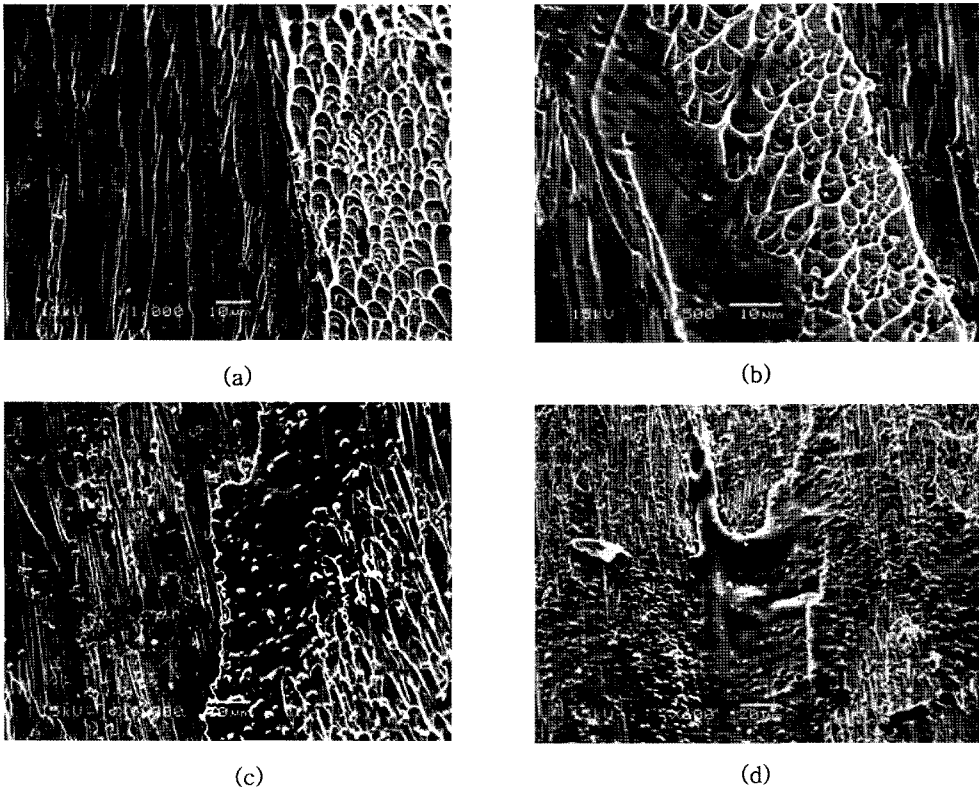


Fig. 5. SEM fractographs of ruptured specimens contained 2.5%(a), 5.0%(b), 7.5%(c) and 10.0%(d) diamond.

도가 강한 다이아몬드 입자에 기인하는 것으로 보이며, 다이아몬드 입자가 전단밴드 전파를 억제하는 역할은 하지 못하는 것으로 사료된다.

그림 5는 비정질기지 복합체의 파괴 후 주사전자현미경으로 파편을 관찰한 사진이다. 그림 5(a)에서 보는 것과 같이 다이아몬드가 2.5% 함유된 복합재료의 경우 일반적인 비정질 재료에서 나타나는 것과 같이 몇 개의 전단띠가 파단방향을 따라 전파되는 것을 보여주고 있으며, vein 형상을 이루는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 vein 패턴의 형성은 국부적인 전단밴드의 생성에 의한 열 발생에 의해 전단밴드면에 국부적인 용융이 일어나 형성되는 것으로 알려져 있다. 그림 5(b)-(d)의 비정질 기지 복합재료 파편에서는 다이아몬드 분율이 증가 할수록 보다 연신된 vein 패턴이 형성되며, 그 주위에는 용융의 흔적이 관찰 된다. 이러한 현상은 다이아몬드 입자의 존재에 의해 다중전단밴드가 형성되고 이들의 전파에 의해 전단밴드면에서 많은 열이 발생되어 파면에서 국부적인 용융이 더욱 심화되어지는 것으로 판단된다.

Zhang와 Prakash^{8,9}등은 벌크 비정질 합금의 합금 조성에 따른 내마모 특성에 관한 연구를 수행하였다. 문헌에 따르면 벌크 비정질 합금의 마모 저항성(wear resistance)은 비정질 합금의 경도와 강도가 높고, 변형율이 작을수록 높게 나타난다고 보고하고 있다. 그러므로 본 연구에서 제조된 비정질/다이아몬드 복합재료는 다이아몬드 분율이 증가할수록 내마모성 특성이 증가 될 것이라고 사료되며, 다이아몬드공구로서의 적용이 가능하리라 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 가스-아토마이저 공정에 의해 제조

된 $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 조성의 비정질 분말비정질 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결장치로 비정질 성형체 및 비정질/다이아몬드 복합재료를 제조하였다.

비정질 합금의 성형이 가능하다고 보고되고 있는 과냉각 액상영역(supercooled liquid region, ΔT)의 온도구간 보다 낮은 온도(630K)에서 성형을 실시하여 결정화 거동이 일어나지 않는 구간에서 약 99.5% 상대 밀도를 가지는 기계적 특성이 우수한 벌크 비정질 합금을 제조하였으며, 이는 SPS 공정의 낮은 소결온도, 짧은 유지시간, 빠른 냉각속도에 따른 결과이다.

또한 다이아몬드공구로서 활용이 가능한 비정질/다이아몬드 복합재료를 제조하였으며, 다이아몬드 분율이 증가 할수록 최대 압축강도는 혼합법칙에 따라 증가하는 결과를 나타내었다.

참고문헌

1. A. Inoue: Acta Mater., **48** (2000) 279.
2. M. Tokita: Mater. Sci. Forum, **83** (1999) 308.
3. S. Y. Lee, T. S. Kim and J. K. Lee: Intermetallics, **14** (2006) 1000.
4. J. K. Lee, D. H. Bae, S. Yi and W. T. Kim: J. Mater. Res., **19** (2004) 2221.
5. Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue and T. Masumoto: Scripta. Mater., **37** (1997) 431.
6. G. Xie, H. Kimura and A. Inoue: Appl. Phys. Lett., **90** (2007) 241902.
7. Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng. A, **219** (1996) 39.
8. G. Q. Zhang, X. J. Li, M. Shao, L. N. Wang, J. L. Yang, L. P. Gao, L. Y. Chen and C. X. Liu.: Mater. Sci. Eng. A, (2008) In press.
9. B. Prakash: Wear, **258** (2005) 217.