

## 기계적 밀링 및 방전 플라즈마 소결 공정을 이용한 벌크 비정질 복합재의 제조

이진규\* · 김택수 · 김정곤<sup>a</sup>  
한국생산기술연구원 신소재본부, <sup>a</sup>시립인천전문대학

### Fabrication of Bulk Metallic Glass Composites by Mechanical Milling with Subsequent Spark Plasma Sintering Process

Jin Kyu Lee\*, Taek Soo Kim and Jeong Gon Kim<sup>a</sup>  
Advanced Materials Division, Korea Institute of Industrial Technology  
Songdo-dong, Incheon 406-840, Korea  
<sup>a</sup>Incheon City College, Dowha-dong, Incheon 402-750, Korea  
(Received June 2, 2007; Accepted June 17, 2007)

**Abstract** Bulk metallic glass (BMG) composite was fabricated by consolidation of milled metallic glass composite powders. The metallic glass composite powder was synthesized by a controlled milling process using the Cu-based metallic glass powder blended with 30 vol% Zr-based metallic glass powders. The milled composite powders showed a layered structure with three metallic phases, which is formed as a result of mechanical milling. By spark plasma sintering of milled metallic glass powders in the supercooled liquid region, a fully dense BMG composite was successfully synthesized.

**Keywords :** Bulk metallic glass, Composite, Powder, Mechanical milling, Spark plasma sintering

#### 1. 서 론

비정질 합금은 무질서한 원자배열 구조로 인해 결정합금에 비해서 고강도, 내마모성, 우수한 자기 특성, 고 내식성 등의 특성을 가지고 있으므로, 최근에 들어서는 그 산업적 응용에 대한 관심이 증가하고 있다. 그러나 벌크 비정질 합금은 전단 띠의 집중적인 형성에 의해 소성변형이 제한적으로 일어나면서 급작스러운 파괴거동을 보이는 단점으로 인해 산업 및 구조용 재료로의 적용에 한계가 있어왔다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 비정질재료를 복합화하여 연성 및 파괴인성을 증가시키고자 하는 연구가 진행되고 있으며, 비정질기지에 주조시 제 2상을 석출시켜 복합화하는 방법과 분말야금법에 의해 복합재를 제조하는 연구가 활발히 진행 중이다<sup>1-4)</sup>. 이러한 기계적

특성의 증가는 비정질상 내에 제 2상의 존재로 인한 전단 띠의 전파의 억제 및 다중 전단 띠의 형성에 기인하는 것으로 보고되고 있다.

분말야금법에 의한 벌크 비정질 복합재의 제조는 시편의 크기나 형상에 제한을 받지 않고, 또한 제 2상에 종류에 따라서 그 특성의 제어가 용이한 장점이 있다. 일반적으로 비정질 분말의 성형공정은 과냉각액상영역에서의 점성유동에 의한 소성변형을 이용하여 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(방전플라즈마)에너

\*Corresponding Author : [Tel : +82-032-8500-408; E-mail : jklee@kitech.re.kr]

지와 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. 기계적 밀링(mechanical milling) 공정은 나노결정립을 지닌 재료나 비정질 재료의 제조가 가능할 뿐만 아니라, 새로운 나노복합 미세조직을 가지는 재료를 제조할 수 있음이 최근에 보고되면서 이를 이용한 새로운 복합재료 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>2,9)</sup>

본 연구에서는 Cu계 비정질 분말을 기저로 하고, 제 2상으로 Zr계 비정질 분말을 선택하여 기계적 밀링 공정에 의해 먼저 복합 비정질 분말을 제조하고자 하였다. 볼밀 공정의 변수들을 제어하여 결정화가 일어나지 않는 조건하에서 비정질 상들로만 이루어진 복합 비정질 분말을 제조하였다. 이렇게 제조된 복합 비정질분말을 이용하여 방전플라즈마 소결법에 의해 벌크 비정질 복합재를 제조하고, 그 미세조직 및 특성을 분석하였다.

## 2. 실험방법

$\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ (at%)과  $\text{Zr}_{62}\text{Al}_8\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{17}$ (at%) 조성의 비정질 분말을 제조하기 위해 진공플라즈마용해(Vacuum Plasma Melting) 장비에 의해 제조된 모합금을 가스 아토마이저의 가스 분무 용해로 장입하여 1350~1450°C에서 재용해 후, 가스분무하여 비정질 분말을 제조하였다. 가스분무를 통해 제조된 Cu계 비

정질 분말과 Zr계 비정질 분말을 7:3의 부피비로 혼합한 후, 볼과 분말의 비를 5:1로 장입하여 glove box 안에 설치된 고순도의 Ar 분위기하에서 Planetary 볼밀 장치를 이용하여 전식방법으로 볼밀을 수행하였다. 이때 밀링속도는 150 rpm이었으며, 밀링시간은 40 시간과 90 시간이었다. 또한 볼밀 시 발생하는 열에너지에 의한 결정화를 방지하기 위해 15 분 볼밀 후 20 분 동안 운행을 정지하여 충분히 냉각된 후 다시 볼밀 과정을 반복하여 볼밀을 수행하였다.

제조된 복합 비정질 분말을 초정몰드에 장입 후 방전플라즈마 소결장치를 이용하여 벌크 형태로 성형하였다. 성형시 압력은 600 MPa 이었으며, 볼밀에 의해 제조된 비정질 복합분말의 과냉각 액상 영역(supercooled liquid region)인 700 K의 온도에서 60 초 동안 성형하여 직경 20 mm, 두께 5 mm 형태를 가진 디스크 형태의 시편을 제조하였다.

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,  $T_x$ ) 및 결정화시 열량변화( $\Delta H$ )는 시차열분석기(Differential Scanning Calorimeter)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 가스분무에 의해 제조된 Cu계 및 Zr계 비정질 분말의 형태를 보여주고 있다. 사진에서도 알 수 있듯이 진구 형태의 깨끗한 표면을 보여주고 있으며, 일부 분말에서 작은 위성분말들을 관찰할 수

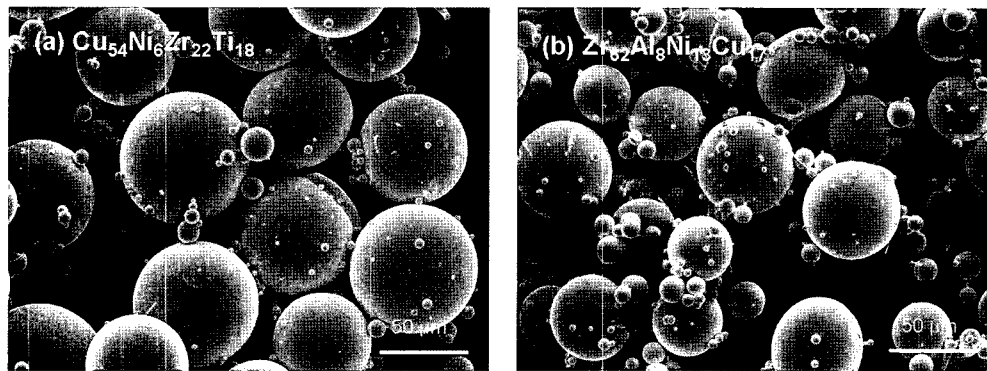


Fig. 1. SEM micrograph of metallic glass powders: (a)  $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$  and (b)  $\text{Zr}_{62}\text{Al}_8\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{17}$ .

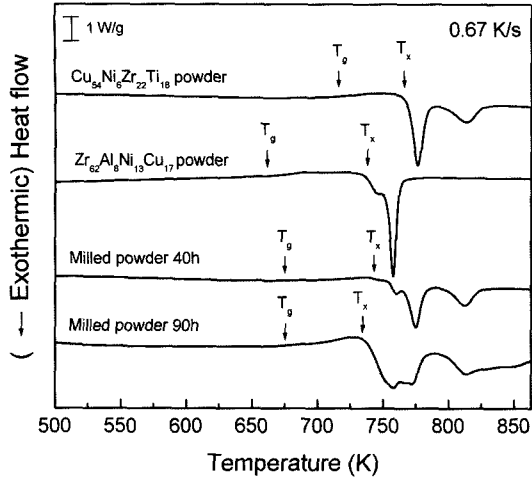


Fig. 2. DSC traces obtained from the two kinds of starting metallic glass powders and milled powders.

있다. 제조된 분말들은 XRD와 DSC 분석결과 모두 비정질 구조를 가지고 있음을 확인하였다.

그림 2는 가스분무에 의해 제조된 비정질 분말과 기계적 밀링에 의해 제조된 분말의 시차열분석 곡선을 보여주고 있다. Cu계 비정질 분말의 경우, 유리전이 온도 즉,  $T_g$ 의 온도는 716 K이며, 결정화 온도  $T_x$ 는 767 K, 과냉각 액상영역( $\Delta T = T_x - T_g$ )은 51 K를 가지는 것을 알 수 있다. Zr계 비정질 분말의 열분석 곡선의 경우는 Cu계 비정질 분말과 달리 하나의 단일한 발열피크를 보여주고 있으며,  $T_g$ 와  $T_x$ 는 각각 660 K와 738 K였으며, 78 K의 넓은 과냉각 액상 영역을 가지고 있음을 알 수 있다. 40 시간 기계적 밀링에 의해 제조된 혼합분말의 경우 열분석곡선은 초기 Cu계 비정질 분말의 두 개의 발열 피크에 Zr계에서 얻어진 피크가 겹쳐져 있는 형상을 띠고 있으며, 열분석 상으로는 두 개의 비정질 분말이 단순 혼합되어 있을 것으로 사료된다. 그러나 밀링시간이 90 시간으로 증가하면 열분석 곡선은 40 시간 밀링 후에 얻어지는 모양과 크게 다른 형태로 변화된 것을 관찰할 수 있다. 또한 밀링에 의해 유리전이 온도, 결정화 온도가 약간 감소함을 알 수 있었다. 밀링시간에 따른 시차열분석 곡선의 변화는 밀링에 의해서 유도된 조성변형으로 인해 새로운 상이 형성되면서 조성과 상의 변화가 일어난 것으로 사료된다. 이러한 열분석 곡선의 변화에 따른 분말의 미세조직의 변화를 관찰하기 위해 SEM의 BSE(Backscattered

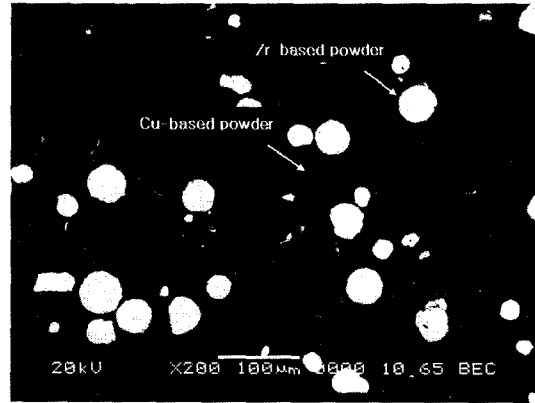


Fig. 3. SEM backscattered electron image obtained from the polished cross section of powder particle milled for 40 h.

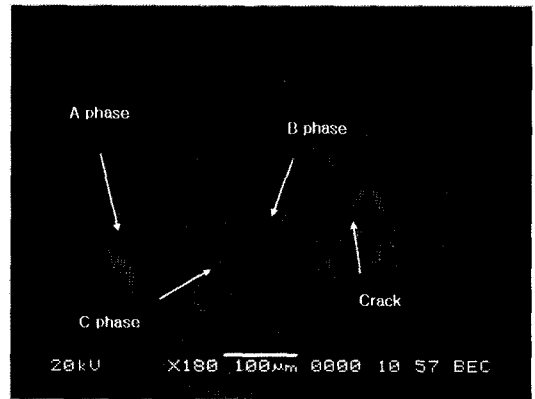


Fig. 4. SEM backscattered electron image obtained from the polished cross section of powder particle milled for 90 h.

electron) 모드에서 미세조직을 관찰하였다.

그림 3은 40 시간 동안 밀링된 분말의 연마된 단면으로부터 얻어진 미세조직 사진을 보여주고 있다. 열분석결과에서 예측된 것처럼 두 개의 비정질 분말이 단순 혼합되어 있음을 보여주고 있으며, 일부 분말에서는 기계적 밀링에 의한 혼합이 일부 일어난 것을 관찰할 수 있다.

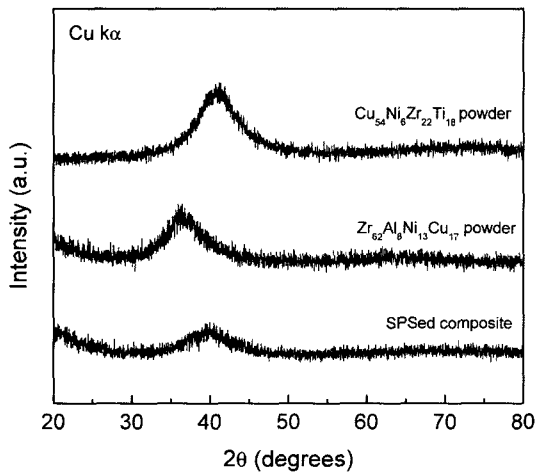
그림 4는 90 시간 밀링 후의 분말 단면의 미세조직을 보여주고 있다. 밀링동안에 냉간압접 현상에 의해 분말의 크기는 약 800  $\mu\text{m}$  정도로 커졌으며, 명암이 다른 세 종류의 상이 층상구조를 이루고 있음을 알 수 있다. EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석결과, 짙은 회색상은 초기의 Cu계 비정질 분말의 조성과 일치하였으며, 흰색상은 초기의 Zr계 비정질 분말의 조성과 동일하였다. 40 시간 밀링 후의

**Table 1. EDS analysis results obtained from three phases of the powder particle milled for 90 h.**

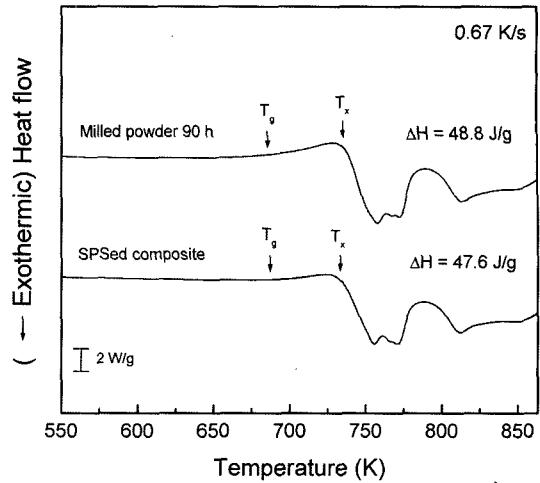
phases	Cu	Zr	Ni	Al	Ti
A: dark	53	24	6	-	17
B: white	17	62	13	8	-
C: gray	43	34	8	2	13

미세조직과 비교하였을 때, 90 시간 밀링 후의 미세 조직에서는 열은 회색상이 새로운 상으로 형성되었음을 관찰할 수 있었는데, 이 열은 회색상은 EDS 분석결과 Cu계와 Zr계의 중간 조성을 가지는 새로운 상임을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터, 90 시간 밀링 공정을 통하여 세 종류의 상이 층상구조를 이루는 복합 분말이 형성되었음을 알 수 있다. 이에 대한 상의 조성은 표 1에 나타내었다.

본 연구에서는 제조된 복합 비정질 분말을 사용하여 방전플라즈마 소결법에 의한 성형에 의해 벌크 형태의 비정질 복합재를 제조하고자 하였다. 90 시간 밀링 후 분말을 방전플라즈마 소결장치를 이용하여 과냉각액상영역인 700 K 온도에서 60 초동안 600 MPa의 압력으로 성형하였다. 방전플라즈마 소결에 의해 성형된 복합재의 구조 및 열분석을 위하여 XRD 및 DSC 분석을 행하였다. 그림 5는 초기의 Cu계 및 Zr계 비정질 분말로부터 얻어진 XRD 결과와 방전플라즈마 소결후 벌크 복합재 시편의 XRD 결과를 보여주고 있다. 90 시간 밀링 후의 분말을 이용하여



**Fig. 5. XRD patterns taken from the consolidated composite and two kinds of starting metallic glass powders.**



**Fig. 6. DSC traces measured from the powder milled for 90 h and consolidated BMG composite.**

성형한 벌크 복합재 시편에서 얻어진 XRD 회절도형에서는 어떠한 결정화의 증거도 나타나지 않았으며, 비정질 구조의 특성인 broad한 halo 피크가 관찰되었다. 또한 초기의 Cu계 및 Zr계 비정질 분말에서 얻어지는 XRD 회절도형과 비교하여, 2θ의 범위가 32~50°로 넓어졌으며, 이로부터 성형된 복합재는 두 개 이상의 비정질 상으로 구성되어 있을 것으로 사료된다.

그림 6은 성형된 벌크 비정질 복합재와 90 시간 밀링된 분말의 시차열분석 곡선을 보여주고 있다. 성형된 벌크 비정질 복합재의 유리전이온도와 결정화 온도는 각각 687 K, 734 K로 밀링된 분말과 거의 같은 값을 가졌으며, 동일한 결정화 거동을 보였다. 또한 비정질 복합재의 발열량 값, ΔH값 역시 밀링된 분말의 48.8 J/g에 비해서 거의 변화가 없는 47.6 J/g으로, XRD 분석결과와 마찬가지로 SPS 성형동안 결정화가 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다.

성형된 벌크 복합재의 미세조직을 관찰하기 위해 시편을 기계적 연마 후 SEM의 BSE 모드에서 관찰하였다. 그림 7에서 관찰할 수 있는 것처럼 밀링된 분말의 성형에 의해 제조된 복합재는 tornado 형태를 띠고 있으며, 세 종류의 상이 층상구조를 이루고 있음을 관찰할 수 있다. 미세조직은 기공 등의 결함이 없는 치밀한 조직을 보여주고 있으며, 이러한 치밀한 미세조직은 과냉각액상영역에서의 비정질 분말의 점성유동(viscous flow)에 의한 소성변형에 의한 것으

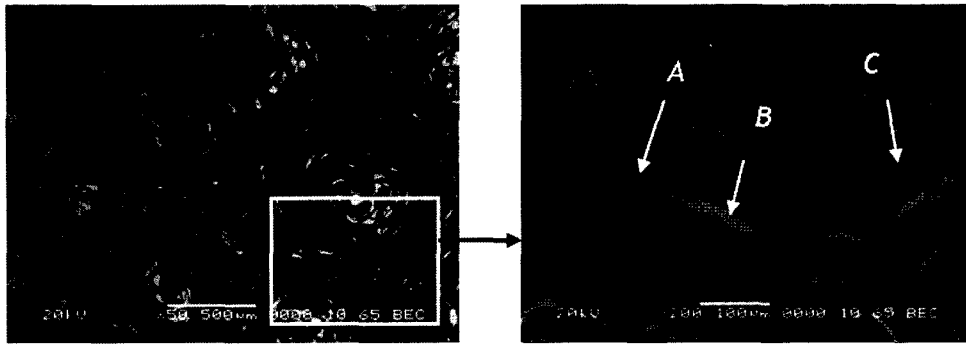


Fig. 7. SEM backscattered electron image obtained from the polished cross section of the consolidated metallic glass composite.

로 사료된다. 그림 7에서 검은색으로 보이는 A상은 초기의 Cu계 비정질 합금 분말의 조성 및 동일한 조성을 나타내며, 흰 색으로 보이는 B상은 초기의 Zr계 비정질 합금 분말과 조성이 일치했다. 옅은 회색으로 보이는 C상은 밀링과정 동안 새롭게 형성된 상으로써 이 A와 B 두 조성의 중간 조성을 나타내었다. 이러한 결과는 성형하기전 분말의 미세조직에서 관찰한 결과와 일치하였으며, 이로부터 방전플라즈마 소결 성형시 결정화 또는 상의 변화가 일어나지 않았음을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 밀링된 분말은 밀링시에 새로운 조성이 형성되어 세 개의 비정질상으로 이루어진 복합 비정질 분말임을 알 수 있었으며, 이러한 복합 비정질 분말을 방전플라즈마소결 성형공정을 이용하여 벌크화하여 세 종류의 비정질 상으로 이루어진 벌크 비정질 복합재를 제조할 수 있었다.

#### 4. 결 론

가스 분무에 의해 제조된 Cu계 비정질 분말과 Zr계 비정질 분말을 혼합하여 기계적 밀링 공정에 의해서 층상구조를 가지는 비정질 복합 분말을 제조하였으며, 제조된 비정질 복합분말은 기계적 밀링에 의해 새로운 조성의 비정질상 출현으로 인해 세 종류

의 비정질 상으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 제조된 복합 비정질 분말을 방전플라즈마 소결공정을 이용하여 벌크화하여 기공 등이 없는 치밀한 벌크 비정질 복합재를 성공적으로 제조하였으며, 이는 비정질 복합분말의 과냉각 액상영역에서의 비정질의 점성유동에 의한 소성변형에 기인한 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

1. C. C. Hays, C. P. Kim and W. L. Johnson: *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 2901.
2. M. H. Lee, D. H. Bae, W. T. Kim, D. H. Kim, E. Rozhkova, P. B. Wheelock and D. J. Sordelet: *J. Non-Cryst Solids*, **315** (2003) 89.
3. H. C.-Y. and W. L. Johnson: *Appl. Phys. Lett.*, **50** (2002) 2737.
4. J. K. Lee, H. J. Kim, T. S. Kim, Y. C. Kim and J. C. Bae: *J. Alloys and Compds.*, **434** (2007) 336.
5. M. Seidel, J. Eckert, I. Bacher, M. Reibold, L. Schultz: *Acta Mater.*, **48** (2000) 3657.
6. J. Eckert, A. Kubler and L. Schultz: *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 7112.
7. S. Venkataraman, E. Rozhkova, J. Eckert, L. Schultz and D.J. Sordelet: *Intermetallics*, **13** (2005) 833.
8. M. H. Lee and D. J. Sordelet: *J. Mater. Res.*, **21** (2006) 492.
9. I. K. Jeng, C. K. Lin and P. Y. Lee: *Intermetallics*, **14** (2006) 957.