

# 알루미늄 비정질합금의 소성가공에 의한 덩어리 제조

김형섭

(충남대학교 금속공학과 교수)

## Fabrication of Bulk Amorphous Al Alloys by Plastic Deformation

Hyoung Seop Kim

### 1. 서론

점차 고성능의 기계부품이 요구됨에 따라 신소재의 개발이 계속되고 있다. 그 중 금속유리로 알려진 비정질재료는 조직에서 원자의 장범위규칙도가 없는 재료로서 결정금속에서는 볼 수 없는 많은 우수한 성질을 나타낸다.<sup>(1-3)</sup> 최근에 비정질합금은 결정화과정을 통하여 나노결정재료를 제조하는 중간단계로도 이용된다.<sup>(4-6)</sup> 액체로부터 비정질구조를 얻기 위해서는 대개의 경우 높은 냉각속도가 필요하므로, 비정질합금은 작은 두께나 크기를 갖는 리본, 선재, 분말의 형태로 제조된다. 고강도경량화를 위한 Al합금 재료에서도 좋은 연성을 지닌 Al-란탄금속-천이금속 비정질재료가 개발되어 최근 많은 연구가 수행되고 있다.<sup>(7, 8)</sup> 이들 Al기 비정질합금은 84-86 at%의 높은 Al 조성에서도 1000 MPa 이상의 높은 인장강도를 보이며, 비정질 기지에 나노미터 크기의 fcc-Al 입자가 균일하게 분산된 상태에서는 1500 MPa 이상의 높은 강도를 나타낸다.<sup>(9)</sup> 그러나 이들 우수한 강도의 결과들은 주로 단롤법에 의해 제조된 단면적이 약 0.02~1.0 mm<sup>2</sup> 인 리본에서 얻

은 것들이다. 좋은 연성의 고강도 Al 비정질 또는 나노결정 합금을 실용화시키기 위해서는 합금분말을 고형화(consolidation) 과정을 거쳐 덩어리 형태로 제조하는 것이 필수적이다.

비정질합금 분말의 실용화를 위하여 온간압출,<sup>(10)</sup> 고압압분,<sup>(11)</sup> 온간압분,<sup>(12)</sup> 폭발압분,<sup>(13)</sup> 고속압분<sup>(14)</sup> 등 여러 가지 방법을 이용하여 고형화시키려는 연구가 활발히 진행되고 있으나 진밀도를 갖는 덩어리 비정질합금을 성공적으로 제조하기는 쉽지 않다. 문제를 어렵게 만드는 가장 큰 장애요인은, 비정질상의 결정화로 인하여, 고온에서 원자의 확산을 이용하는 일반적인 분말야금법을 사용할 수 없다는 점이다. 따라서 가공은 결정화온도 이하에서 실시해야 한다. 또 하나 고려해야할 점은 보통 Al합금도 비정질상태에서는 상온에서 1000 MPa 이상의 고강도를 나타내므로 결정화온도 이하에서 진밀도에 도달하기 위해서는 고압이 필요하고 분말끼리의 결합을 이루기 위해 표면의 산화막을 파괴시켜야하는 것이다.

본 해설에서는 알루미늄 비정질합금의 소성가공에 의한 덩어리 형태 제조를 위해 고려해야할 재료의 특성, 공정 조건과 그 결과로 나타나는

강화및 취화에 관해 기술한다.

### 2. 알루미늄 비정질합금의 열적, 기계적 특성

#### (1) 합금계

비정질 AlNiY가 좋은 성질을 나타낸 이후 많은 Al-란탄계-천이금속, Al-천이금속-천이금속의 합금이 비정질상을 형성하는 것이 발견되었다. Fig. 1<sup>(7)</sup>에 Al합금계에서 비정질형성이 가능한 조성범위를 나타내었다. 그러나 이 그림은 냉각속도가 아주 빠른 Fig. 2와 같은 단롤법으로 제조한 리본 상에서의 성질이므로 대량생산이 가능한 분말에서와는 냉각속도 면에서 차이가 있다.

냉각속도에 따른 미세조직의 차이를 관찰하기 위해 기체분무법(Fig. 3)으로 제조한 Al-Ni-Mm 분말의 분말크기에 따른 입자형태 및 미세조직을 보면, Fig. 4에서 보듯이<sup>(15)</sup> 26 μm의 미세한 입자는 비정질상이고 75~90 μm의 조대한 입자는 결정상, 45~53 μm의 중간크기 분말은 결정립과 비정질상의 혼합조직인 경우가 많다. 이러한 미세조직은 입도의 차이에 의한 응고속도의 차이에 기인하는 것으로서, 입도와 미세조직

과의 관계는 구형 입자의 덩어리제에서 응고 시 열수지를 고려하면 다음의 응고 중의 열전달방정식에서 알 수 있다.

$$\rho \frac{4}{3} \pi R^3 C \frac{dT}{dt} = h 4\pi R^2 (T_\infty - T) + \rho \frac{4}{3} \pi R^3 L \quad (1)$$

여기서  $T$ 는 입자의 평균온도,  $T_\infty$ 는 냉매의 온도,  $t$ 는 시간,  $R$ 은 입자의 반경,  $h$ 는 입자표면의 열전달계수,  $\rho$ 는 입자의 밀도,  $L$ 은 단위부피당 응고잠열이다. 급속응고를 위한 고압기체분사법에서는 열전달계수가 매우 커서 식 (1)의 우변의 첫째 항이 둘째 잠열항보다 훨씬 크므로 응고속

도  $dT/dt$ 는 입자크기  $R$ 에 반비례한다. 따라서 미세한 입자일수록 빠른 냉각속도, 즉 더 큰 비정질형성 경향을 나타낼 것이다. Inoue 등은 25  $\mu$

m를 비정질과 결정질의 기준으로 보았으나 Fig. 4에서 보는 바와 같이 이는 절대적인 기준은 아니고 재료 및 분무공정 조건에 따라 변하는 것임을

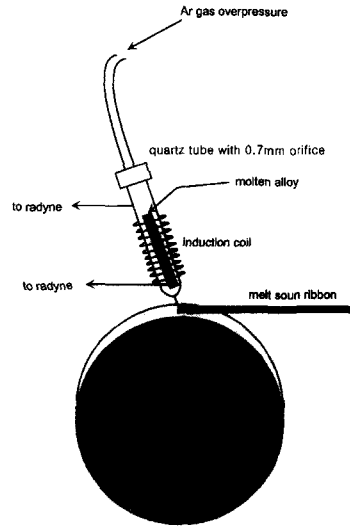


Fig. 2 Schematic diagram of the single roll melt spinner

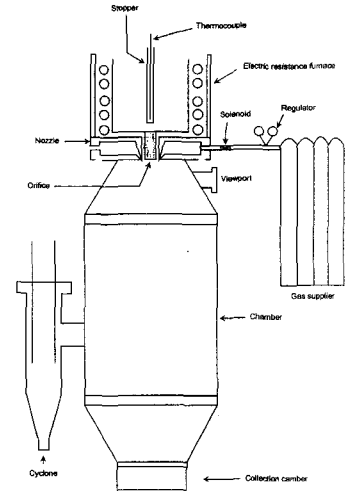


Fig. 3 Schematic diagram of the gas atomizer

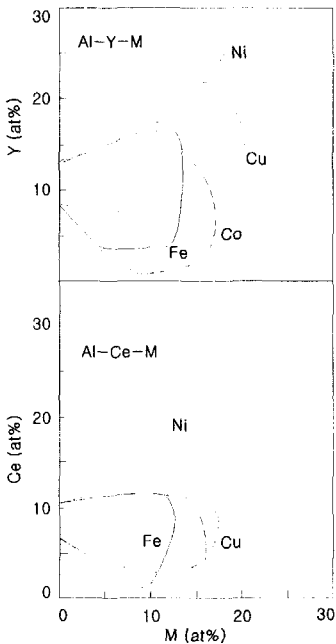


Fig. 1 Composition range for formation of the amorphous phase in Al-Y-< and Al-Ce-M (M=Fe, Co, Ni or Cu) system by melt spinning.

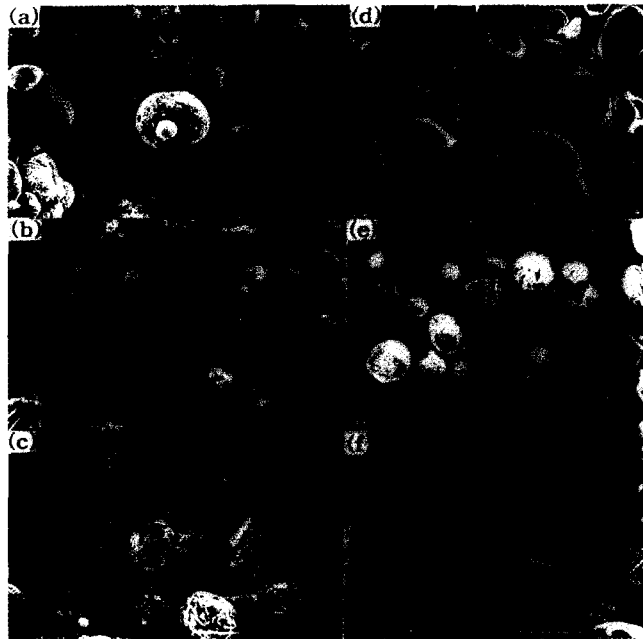


Fig. 4 Scanning electron micrographs of gas atomized Al-14wt%Ni-14wt%Mm alloy powders. (a),(d) -26 $\times$ Im, (b),(e) 45-53 $\times$ Im, and (c),(f) 75-90 $\times$ Im in diameter

알 수 있다.

(2) 열처리특성

많은 비정질합금은 인공적으로 만든 비평형상이므로 가열에 의해 비정질 고체가 유리전이온도라 불리는  $T_g$ 에서 과냉각액체로 변태를 하고 결정화온도  $T_x$ 에서 결정상으로 상변태를 한다. Fig. 5는 연속열처리 시의 개략적인 부피변화와 시차열분석실험 결과<sup>(16)</sup>를 나타낸다. 이  $T_g$ 와  $T_x$  사이의 온도범위에서는 원자의 확산능이 크고 완화시간이 짧기 때문에 내부평형이 유지된 상태가 된다. 즉 과냉된 금속과 같이 현저한 점성유동을 나타내어 비정질 분말의 성형에 적당한 조건이 된다. 따라서 보통  $T_g$ 와  $T_x$ 사이에서 가공을 하는 것이 가공중도 덜 소요되고 결정화도 방지할 수 있어 권장되고 있다.

또한 많은 비정질합금은 1차 결정화로 끝나지 않고 Al-Ni-Ce(-Cu)나 Al-Ni-Y과 같이 비정질 기지에서 fcc-Al이 석출되는 주결정화와 비정질 기지가 금속간화합물로 변태하는 2차결정화로 이루어진다. 주결정화때 석출된 fcc-Al은 비정질 기지 내의 수많은 핵생성위치에서 생성되므로 그 크기가 수 나노미터로서 매우 미세하여 부분결정화된 재료의 강도의 증가에 크게 기여한다. 이 경우는 Fig. 6의 APFIM 관찰결과<sup>(17)</sup>에서 보듯이 Ce, Y의 확산계수가 거의 없어 초기 석출된 입자 주위에 용질이 축적되어 입자의 성장이 아주 지연되는 성질을 나타내므로 최종 제품의 기계적 성질을 극대화시키기 위해서 주결정화와 2차결정화 온도 사이의 성형공정도 고려될 만하다.

(3) 강화 및 취화 기구

AlNiY합금계에서와 같이 주결정화

열처리 후 비정질기지 내에 나노결정이 석출하면 기계적 성질이 크게 증가한다. 이 강화가 일어나는 요인을 Inoue 등<sup>(18)</sup>은 비정질기지의 전단면 내의 변형을 방해하는 나노결정립 때문이라고 하였고, Zhong 등<sup>(19)</sup>은 기지의 용지원자 농축으로 설명하였다. 그러나 Kim 등<sup>(20)</sup>은 열처리된 비정질합금을 비정질기지와 나노결정립의 복합재료로 보고, 열처리에 따른 결정립의 부피분율과 비정질기지의 용지원자 농축을 고려하여 강화되는 실

험결과를 잘 설명하였다 (Fig. 7). 그림에서 보듯이 초기 완전비정질 합금의 농도에 따라 강화되는 정도가 달라지나 최종 열처리된 재료의 강도는 비슷함을 알 수 있다. 주결정화된 재료는 연성을 유지하나 더 높은 온도로 열처리를 실시하면 여러 가지 금속간화합물의 석출로 취화가 발생한다. 비록 금속간화합물들이 명확히 취성을 일으키는 상이지만 실제로는 두 번째 피크에 해당하는 온도 이전에서 발생하는 주결정화 후에도 비정

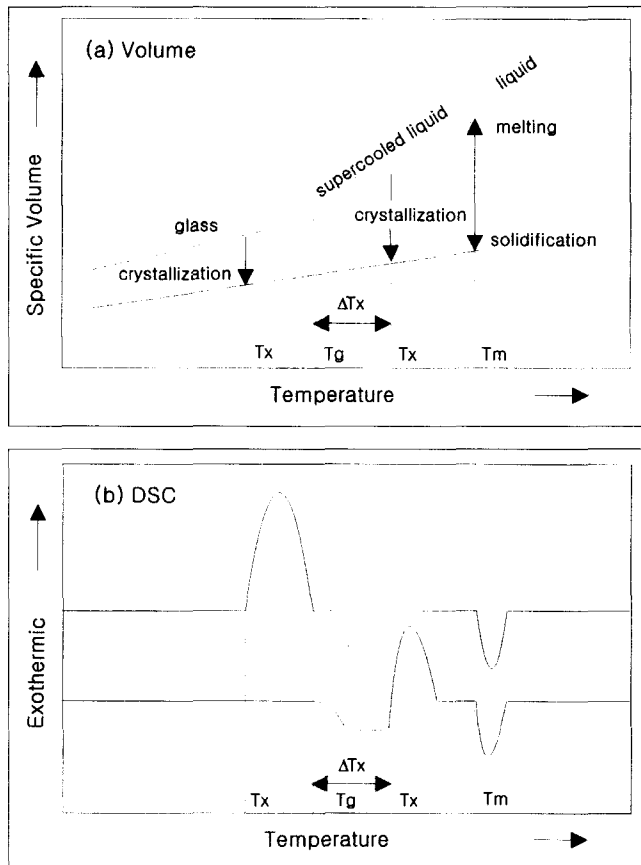


Fig. 5 Schematics of (a) changes in specific volume by glass transition, crystallization and melting, and (b) DSC curves for amorphous alloys with and without a supercooled liquid region.  $T_g$ ,  $T_x$  and  $T_m$  represent the glass transition temperature, the crystallization temperature and the melting point, respectively

### 3. 제조공정

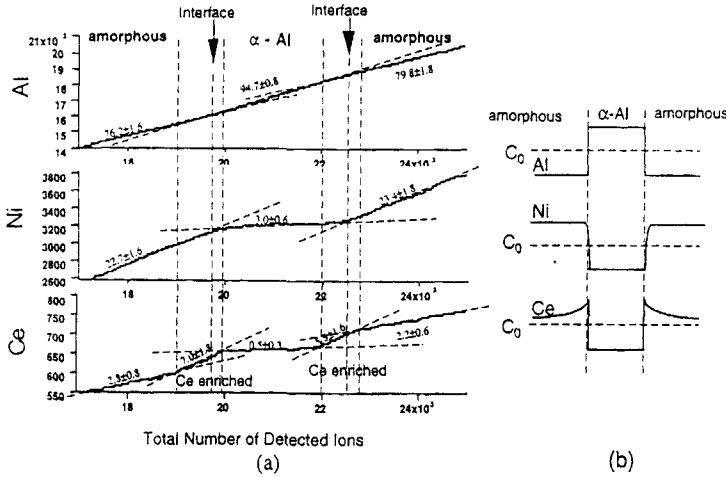


Fig. 6 (a) Integrated concentration depth profile and (b) schematic concentration depth profile through amorphous-a-amorphous interfaces in partially crystallized Al-10Ni-3Ce amorphous alloy

질합금을 취화가 일어난다. 즉 취성적인 금속간화합물이 발생하기 전에 재료가 취화된다. 비정질합금의 커다란 한계가 어떤 특정한 조건에서의 급격한 취화현상이므로 이 취화현상의 원인 및 발생조건을 규명하는 것은 매우 중요한 일이다. 이를 위하여 복합재료모델(20)을 사용한 이론적 결

과인 Fig. 8을 이용하면 초기용질농도 및 석출물의 부피분율과 기지금속 및 입계면의 용질농도를 고려하면 취화가 발생하는 시기를 예측할 수 있다. 이러한 취화현상을 이용하면 최적의 강도를 갖고 연성영역을 얻을 수 있는 열처리 조건 및 성형공정 조건을 찾는 데 도움이 된다.

비정질합금을 온간 또는 열간에서 고형화시킬 경우 결정화를 최대한 억제하기 위하여 높은 온도에서를 피하고 유지시간도 짧게 해야한다. 이에 대한 정보로서 TTT (시간-온도-변태) 곡선이 유용하다. Fig. 9는 Al<sub>85</sub>Ni<sub>10</sub>Mm<sub>5</sub>의 TTT 곡선으로서 DSC실험에서 얻을 수 있다. 원하는 온도이하에서 성형을 하기 위해서는 압출온도조절 및 성형 중의 소성일에 의한 시편의 온도증가를 잘 알 필요가 있다. 비정질재료의 압출 시 온도를 조절하기에 다음의 실험식(23)이 유용하다.

$$\Delta T = 1.1 \cdot 10^4 \cdot V^{0.64} \cdot P / (\rho \cdot C_p) \quad (2)$$

위에서  $\Delta T$ 는 온도증가,  $V$ 는 압출 속도,  $P$ 는 압력,  $\rho$ 는 밀도,  $C_p$ 는 합금의 열용량이다.

Fig. 10은 압출온도와 압출압력을 변화시켜 성형시켰을 경우 압출재의 상태를 나타낸 그림이다. 비정질과 결정상을 구분하는 직선의 아래 영역

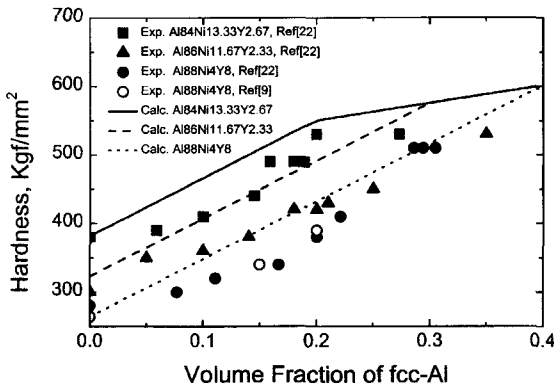


Fig. 7 Comparison between the mixture model calculations and published experimental hardness values as a function of the volume fraction of fcc-Al particles for various alloy compositions

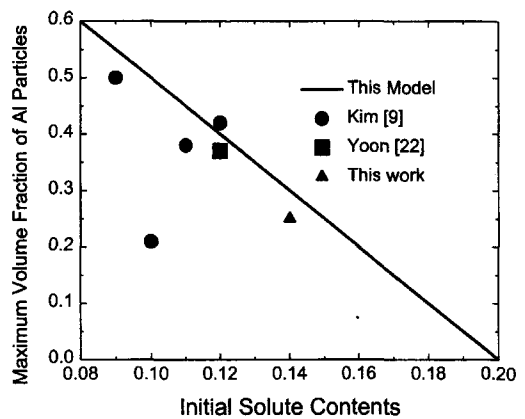


Fig. 8 The calculated maximum volume fraction of Al particles, experimental data from the literature and the current experimental data as a function of the initial solute contents for ductile Al-Ni-Y alloys.

의 압력과 온도에서 압출재는 비정 질상을 유지한다. 가장 높은 강도를 나타내는 조직은 비정질 기지에 Al입자가 식출된 혼합조직임을 고려하면 최적 압력과 온도의 좁은 범위를 찾을 수 있다.

분말을 성형할 때 중요한 결합은 성형체가 진밀도에 도달하지 못하고 기공이 잔류하는 치밀화부족과 치밀화가 되었다라도 분말끼리의 결합이 불충분한 경우이다. Fig. 11은 300, 400, 500 °C에서 압분한 AlNiMm 합금의 압축시험 후 파단면의 주사전자현미경이다. 300 °C에서 압분한 시편은 분말의 결합이 매우 불충분하고 500 °C에서 압분할 경우는 균열이 분말을 통과하는 좋은 분말결합을 이루고 있음을 보여준다. 여러 가지 압출 온도와 압출압력에서 제조한 압출재의 고형화 상태, 즉 분말 간 결합상태를 Fig. 12에서 보여주고 있다. 압출 온도와 압력이 높을수록 분말간 결합 강도는 향상됨을 알 수 있고 이 결과를 Fig. 9, 10과 조합하여 내부조직의 결정화와 성장을 억제하고 성형도 용이하며 좋은 결합강도를 얻을 수 있는 적절한 온도와 압력을 선택해야 한다. Fig. 13은 성형온도와 유지시간을 잘 조절하여 결합없이 심한 변형의 형상을 제조할 수 있는 예를 보여주고 있다.

#### 4. 결 언

경량고강도의 신소재로 각광을 받고 있는 연성비정질 Al합금의 실용화를 위하여 필수적인 진밀도의 덩어리 형태를 제조하는데 필요한 고려사항에 대하여 기술하였다. 초기 분말이나 리본의 내부조직인 비정질상태를 유지하기 위하여 낮은 가열온도와 유지시간이 필요하고 고형화된 제품의

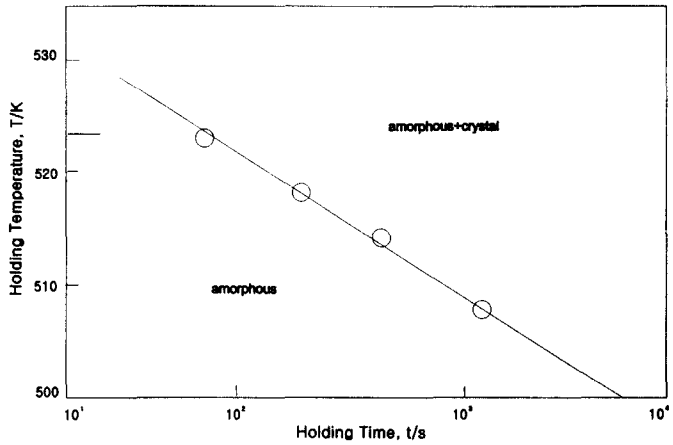


Fig. 9 Time-temperature-transformation curve for the crystallization of an  $Al_{85}Ni_{10}Mm_5$  amorphous alloy

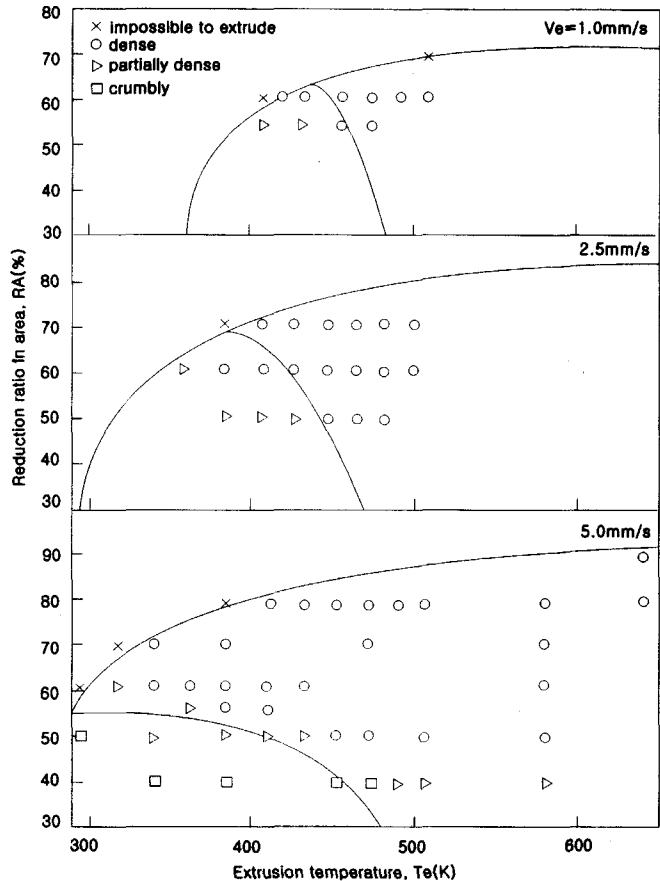


Fig. 10 Effects of extrusion temperature and ration of reduction in cross-section area on the extrusion pressure at different extrusion speeds from 1.0 to 5.0 mm/s for  $Al_{85}Ni_{10}Mm_5$  alloy. Broken line indicates the boundary for the transition from amorphous to crystalline phase. Tx represents te crystallization temperature ; open symbols, amorphous; semi-full symbols, amorphous+crystalline; full symbols, crystalline

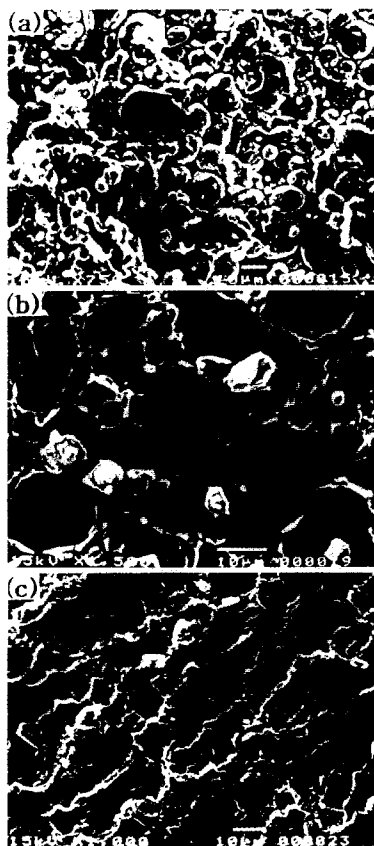


Fig. 11 Scanning electron micrographs revealing the compressive fracture surface appearance of the  $Al_{84}Ni_{9.5}Mm_{6.5}$  alloy compacted at (a) 300 °C, (b) 400 and (c) 500 °C

결합없는 건진한 상태를 이루기 위해 높은 가열온도와 시간, 가공량이 필요하다. 이 두가지의 상반된 조건이 균형을 이루어야 하고 또한 비정질상태에서도 취화를 방지하기 위해 이들을 고려한 적절한 공정조건 선택이 요구된다. 향후 더 넓은 비정질형성을 지닌 재료의 개발과 더불어, 유도가열 등을 이용하여 단시간에 가열하고, 분말표면의 강한 산화피막을 깰 수 있는 뒤틀림압축이나 충격과압축법 등과 같은 새로운 가공공정의 개발이 필요하다.

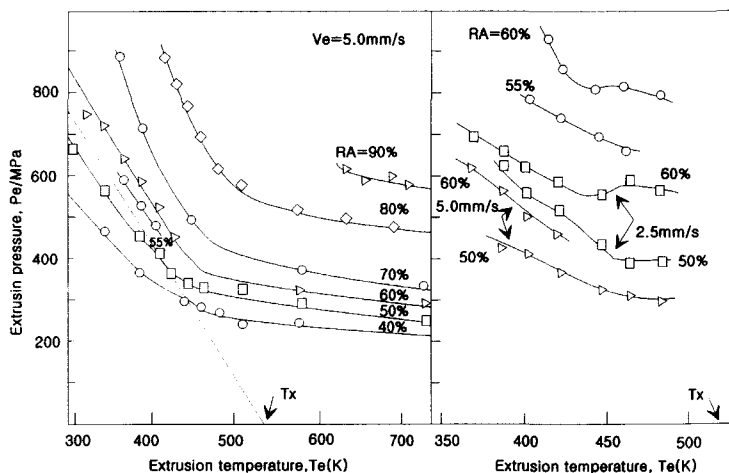


Fig. 12 Effects of extrusion temperature and ratio of reduction in cross-section area on the consolidated state and structure of extruded  $Al_{85}Ni_{10}Mm_5$  alloy produced at extrusion speed of 1.0, 2.5 and 5.0 mm/s. ; open symbols, amorphous; semi-full symbols, amorphous+crystalline; full symbols, crystalline

### 감사의 글

본문 중의 그림을 제작하여 준 서민  
홍군에게 감사한다.

### 참고문헌

- (1) T. Matsumoto : Mater. Sci. Eng., A181/182 (1994) 8.
- (2) A. L Greer : Mater. Sci. Eng., A179/180 (1994) 41.
- (3) H-J. Fecht : Mater. Sci. Eng., A179/180 (1994) 491.
- (4) K. Nakazato, Y. Kawamura, A. P. Tsai, A. Inoue and T. Matsumoto : Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 2644.
- (5) H. Chen, Y. He, G. J. Shiflet and S. J. Poon : Scripta Metall. Mater., 25 (1991) 1421.
- (6) K. Ohtera, A. Inoue, T. Terabayashi, H. Nagahama and T. Matsumoto : Mater. Trans.

JIM, 33 (1992) 775.

- (7) A. Inoue and T. Matsumoto : J. Alloys. Compounds, 207/208 (1994) 340.
- (8) A. Inoue : Mater. Sci. Eng., A179/180 (1994) 57.
- (9) Y. H. Kim, A. Inoue and T. Matsumoto : Mater. Trans. JIM, 32 (1991) 331.
- (10) Y. Kawamura, T. Takagi, M. Akai and T. Imura : Mater. Sci. Eng., 98 (1988) 449.
- (11) Y. Kawamura, M. Takagi, M. Senoo and T. Imura : Mater. Sci. Eng., 98 (1988) 415.
- (12) O. A. Ruano, L. E. Eisekstein and O. D. Sherby : Powder Metall., 26 (1983) 155.
- (13) C. F. Cline and R. W. Hopper : Scripta Metall., 11 (1977) 1137.
- (14) P. Kasiraji, D. Kostka, T. Vreeland and T. J. Ahrens : J.

- Non-Cryst. Solids., 61&62 (1984) 967.
- (15) 김형섭, 홍순직, 이홍로, 천병선 : 대한금속학회지, (1998) 투고중.
- (16) Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue and T. Matsumoto : Int. J. Powder Metall., 33 (1997) 50.
- (17) K. Hono, Y. Zhang, A. Inoue and T. Sakurai : Mater. Sci. Eng., A226-228 (1997) 498.
- (18) A. Inoue, Y. Hoiro, Y. H. Kim and T. Matsumoto : Mater. Trans. JIM, 33 (1992) 669.
- (19) Z. C. Zhong, X. Y. Jiang and A. L. Greer : Mater. Sci. Eng., A226/228 (1997) 531.
- (20) H. S. Kim, P. J. Warren, B. Cantor, H. R. Lee and B. S. Chun: NanoStructured Mater., (1998) in press.
- (21) H. S. Kim : Scripta Mater., (1998) submitted.
- (22) G-M. Yoon, Y-H. Kim, B-H. Jung and J-B. Kim : J. Korean. Inst. Met. Mater, 34 (1996) 696.
- (23) Y. Kawamura, A. Inoue, K. Sasamori and T. Matsumoto : Mater. Trans. JIM, 32 (1991) 969.
- (24) 김형섭, 홍순직, 이홍로, 천병선 : 대한금속학회지, (1998) 투고중.