

|||||||
論 文
|||||||

Ni기 비정질 벌크합금의 제조와 기계적 성질

김성규†

Fabrication and Mechanical Properties of Ni-based Amorphous Bulk Alloys

Sung Gyoo Kim†

Abstract

Ni-base amorphous alloys were manufactured using melt-spinning and Cu-mold die casting methods. Amorphous formability, the supercooled liquid region before crystallization and mechanical properties were examined. The reduced glass transition temperature and the supercooled liquid region of $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Ti_9Co_8Cu_3$ alloy were 0.621 and 46 K respectively. $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Ti_9Co_8Cu_3$ alloy was produced in the rod shape 3mm diameter using the Cu-mold die casting. Hardness, compression strength, elongation and elastic modulus of the alloy were 850 DPN, 2.75 GPa, 1.8% and 150 GPa respectively. Moreover, compression strength of 2.75 GPa was the highest value in the amorphous bulk alloy produced up to now.

(Received July 30, 2002)

Key words : Ni-based Amorphous alloy, Rapid Solidification, Glass Transition, Wide Supercooled Liquid Region, Amorphous Bulk Alloy

1. 서 론

1961년 Duwez 등이 액체급냉법에 의해 Au-Si계 비정질 합금을 제조한 이래, 비정질에 관한 연구를 하는 수많은 연구자들의 장기적인 목표는 산화물 글래스에 필적할 만한 우수한 비정질 형성능을 가지는 비정질 합금의 개발에 있었다. 비정질 합금의 공업적인 응용을 가로막고 있는 가장 큰 문제점은 치수와 형태의 제한 및 열적으로 불안정하기 때문에 고온에서의 사용 제한 등을 들 수 있다. 이와 같은 문제점을 극복하고 비정질 합금을 보다 적극적으로 응용하기 위해서는 급속응고법이 아닌 전통적인 주조법에 의해서도 비정질 벌크합금을 제조할 수 있을 정도의 우수한 비정질 형성능을 가지며, 또한 높은 결정화 온도를 가지고 있는 새로운 비정질 합금이 개발되지 않으면 안된다.

먼저 비정질 합금의 치수와 형태의 제한을 해결하기 위하여 비정질 형성을 위한 임계냉각속도가 1 K/s에서 102 K/s 정도로 비교적 느린 냉각속도에서도 비정질상

이 형성되는 합금을 개발하기 위한 많은 연구가 진행되어 Chen 등은 Pd-Ni-P, Pd-Cu-Si 및 Pt-Ni-P 등의 합금계에서 3 mm의 직경을 가지는 비정질 벌크합금을 제조하였으며 일본 동북대의 Inoue 등은 La-Cu-Al[1,2], Mg-Cu-Y[3,4] 및 Zr-Cu-Al[5,6] 등의 합금계에서 고압다이캐스팅법에 의해 9 mm의 직경을 가지는 비정질 벌크합금의 제조에 성공하였다. 그리고 미국 캘리포니아 공과대학의 Johnson 등은 Zr-Ti-Cu-Ni-Be[7]계 합금에서 20 mm 이상의 직경을 가질 정도로 우수한 비정질 형성능을 나타내는 합금을 개발하여 골프채의 헤드재료 및 휴대폰 케이스 등으로 사용하고 있다. 최근에는 Inoue 등이 Pd-Ni-Cu-P계 합금[8]에서 72 mm의 직경을 가지는 대형 비정질 벌크합금의 제조에 성공하여 주목을 받고 있지만, 구성원소의 가격이 지나치게 고가이므로 공업적으로 사용하기 어려운 문제점을 안고 있다. 또한 상기의 비정질 벌크합금들의 글래스 천이온도는 모두 700 K 이하로 사용 가능한 온도가 지나치게 낮기 때문에 보다 높은 결정화 온도

부경대학교 생산가공학과(Department of Production & Joining Engineering, Pukyong National University)

†E-mail : amokim@pknu.ac.kr

를 가지고 있는 비정질 벌크합금의 개발이 시급한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Pd 또는 Zr 등에 비하여 상대적으로 가격이 저렴하면서 높은 글래스 천이온도를 나타낼 가능성이 있는 Ni계 비정질 벌크합금을 제조하고자 비교적 비정질 형성능이 우수하다고 알려져 있는 Ni-Nb계 합금을 기본으로 하여 Ni을 Co 및 Cu로 치환하고, Nb을 Zr 및 Ti로 치환한 Ni-Nb-ETM-LTM (ETM=Early Transition Metal, LTM=Late Transition Metal)계 비정질 합금의 비정질 형성능과 열적·기계적 성질을 조사하였다.

2. 실험방법

고순도의 Ni, Co, Cu, Nb 및 스폰지상을 탈가스처리한 Ti과 Zr를 원하는 조성으로 혼합하여 고순도 아르곤분위기에서 아아크 용해하였고, 모합금의 편석을 제거하기 위하여 5~6회 뒤집어 재용융하여 Ni-Nb-ETM-LTM계 모합금을 제조하였다. 이 모합금을 적당한 크기로 분쇄한 것을 선단부에 직경이 약 0.4~0.6 mm의 구멍을 가진 투명 석영노즐에 장입하여 고주파 유도 용해한 후, 모합금의 용점보다 약 100°C 정도 높은 온도에서 40 KPa의 아르곤 가스압으로 35 m/s의 선속도로 회전하는 직경 200 mm의 Cu롤에 용탕을 분사하여 두께가 약 20~30 μm , 폭이 약 1.0~1.5 mm인 급속응고 리본재를 제조하였다. 비정질 벌크합금은 직경이 2~5 mm인 Cu-mold중에 150 KPa의 아르곤 분사압으로 용탕을 주입하여 봉상의 시료를 제조하였다.

급속응고된 리본재와 봉상시료의 구조는 X선 회절기(XRD)로 조사하였다. X선 회절은 2°/min의 스캔속도로 2 θ 값이 20°에서 80° 구간에서 monocromated Cu-K α radiation을 사용하였다. 비정질 합금의 유리천이온도(Tg)와 결정화개시온도(Tx) 등의 열적 성질은 시차주사열량분석기(DSC)를 이용하여 상온에서 1000 K까지 0.67 K/s의 가열속도로 측정하였고, 합금의 용점(Tm)은 시차열분석기(DTA)를 이용하여 0.33 K/s의 가열속도로 측정하였다.

비정질 리본의 경도는 Micro Vickers경도시험기를 이용하여 하중 50 gf, 유지시간 20초, 봉상시료는 하중 300 gf, 유지시간 20초의 조건으로 각각 12회 측정하여 최대치와 최소치를 버리고 평균하였고, 인장강도 및 압

축강도는 Instron형 인장시험기를 이용하여 8.3×10^{-4} 의 스트레인속도로 5회 측정하였다. 인장 및 압축시험 후 주사전자현미경(SEM)으로 파면을 관찰하였다. 이후의 모든 조성은 원자%(at%)로 나타낸다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 0.67 K/s의 가열속도로 측정된 Ni기 비정질 합금의 DSC곡선을 나타낸 것이다. 모든 합금에서 결정화 개시 전에 명확한 글래스 천이 현상을 나타내고 있다. 이 Ni기 비정질 합금의 글래스 천이온도(Tg)는 Ni₆₂Nb₂₀Zr₁₈ 합금에서 862 K, Zr을 Ti로 치환한 Ni₆₂Nb₂₀Zr₉Ti₉ 합금에서는 851 K로 낮아지고 있으며, Ni을 11% Co 및 8% Co, 3% Cu로 치환한 합금에서는 모두 852 K로 Ni₆₂Nb₂₀Zr₉Ti₉ 합금과 거의 동일한 값을 나타내고 있다. 한편 비정질 합금의 결정화 개시온도(Tx)는 Ni₆₂Nb₂₀Zr₁₈ 합금의 916 K로부터 Ti, Co 및 Cu가 첨가됨에 따라 연속적으로 낮아져 Ni₅₁Nb₂₀Zr₉Ti₉Co₈Cu₃ 합금에서는 897 K를 나타내고 있다. 이들 Tg 및 Tx값은 Zr-Cu-Ni-Al계[5] 및 Ti-Zr-Cu-Ni계[9]비정질 합금의 그것에 비해 각각 약 180 K 이상 높은 값으로 지금까지 발견된 비정질 벌크합금 중에서 가장 높은 값이며 이 합금이 열적으로 상당히 안정하다는 것을 알 수 있다. 그리고 Tg와 Tx의 온도 차로 정의되는 과냉각 액체 영역의 크기인 $\Delta T_x (=T_x - T_g)$ 는 Ni₆₂Nb₂₀Zr₁₈ 합금의 54 K에서 Ti를 9% 첨가한 경우 58 K로 증대한 후, 11% Co를 첨가함에 따라

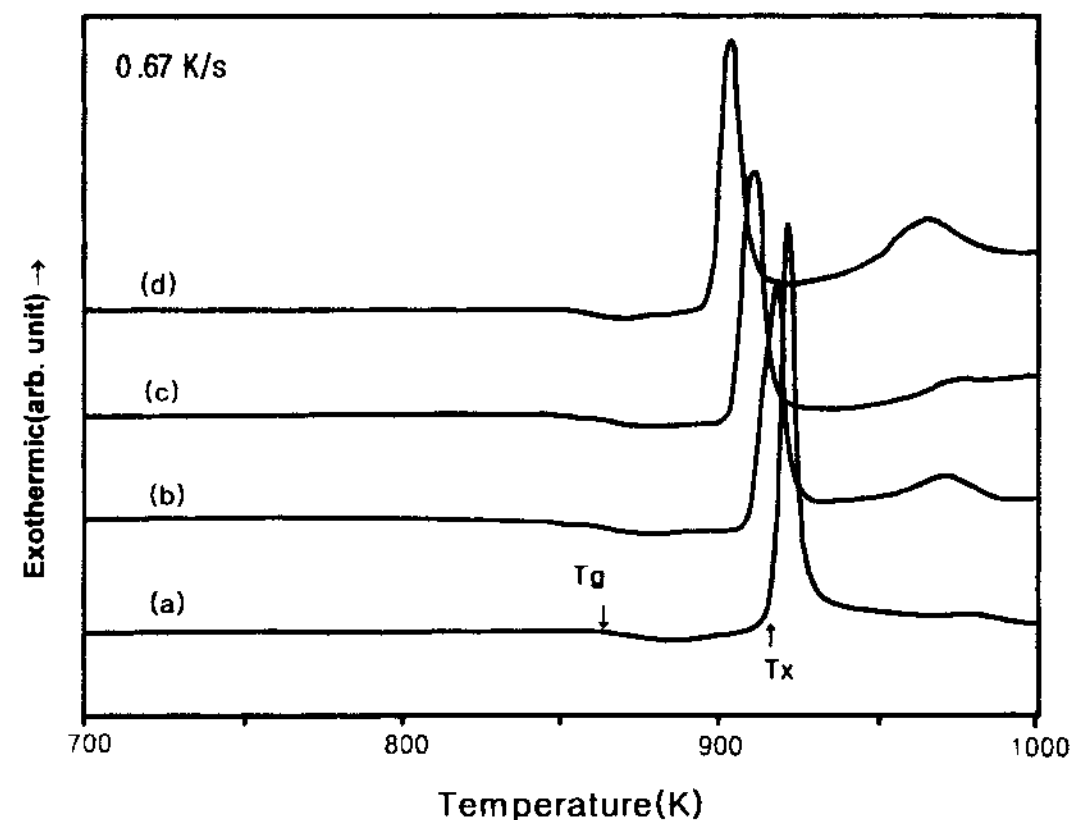


Fig. 1. DSC curves of the melt spun Ni-based alloy ribbons ; (a) Ni₆₂Nb₂₀Zr₁₈, (b) Ni₆₂Nb₂₀Zr₉Ti₉, (c) Ni₅₁Nb₂₀Zr₉Ti₉Co₈Cu₃, (d) Ni₅₁Nb₂₀Zr₉Ti₉Co₈Cu₃.

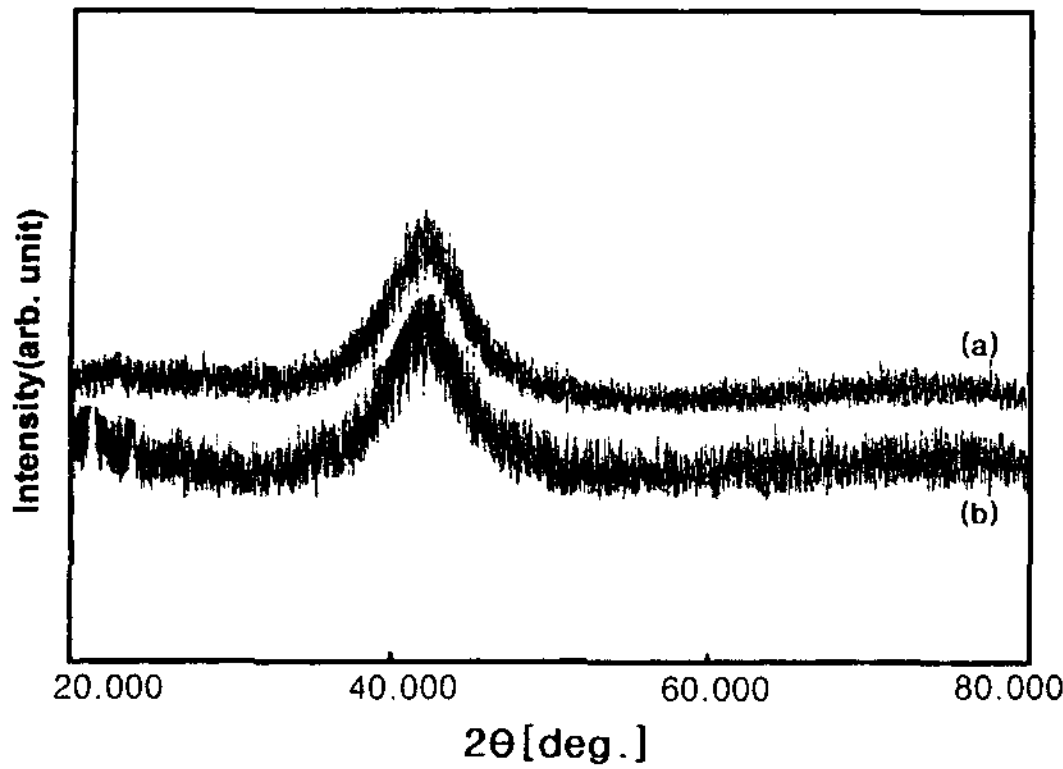


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of a $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_8Cu_3$ alloy; (a) melt spun ribbon, (b) 3 mm Φ cast cylinder

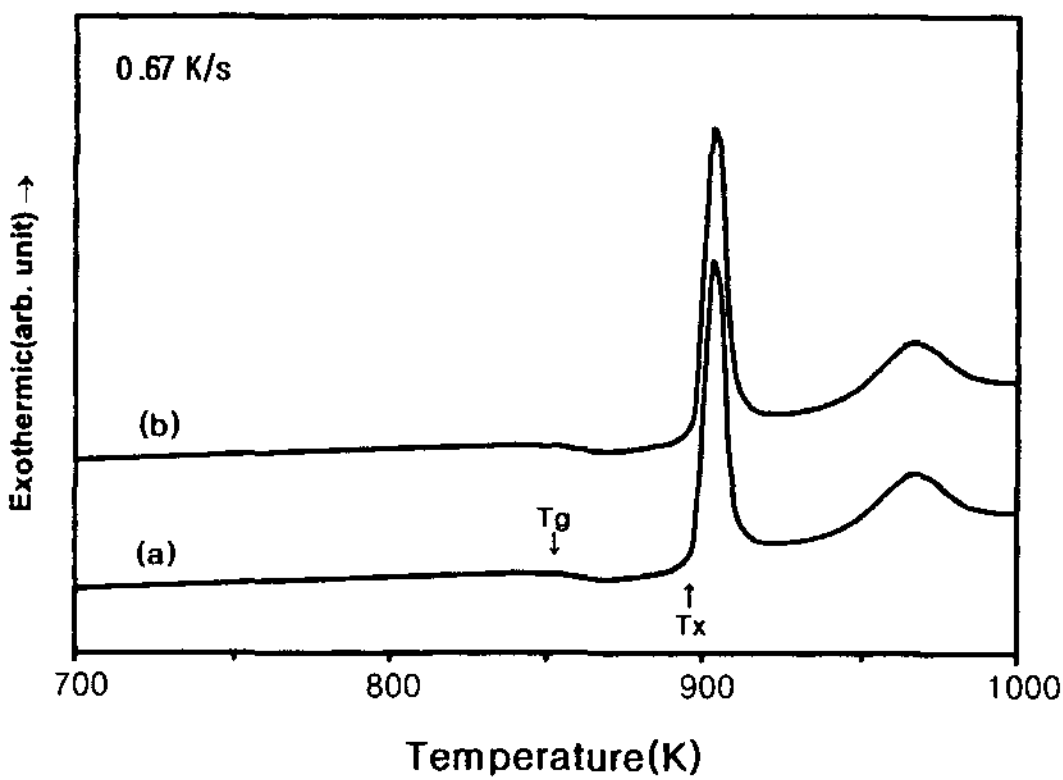


Fig. 3. DSC curves of a $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_8Cu_3$ alloy ; (a) melt spun ribbon, (b) 3 mm Φ cast cylinder

51 K, 3% Cu를 첨가함에 따라 46 K로 감소하고 있다.

Fig. 2는 $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_8Cu_3$ 합금의 (a) 급속응고 리본재 및 (b) 직경 3 mm인 봉상시료의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. (b)의 직경 3 mm인 봉상시료에서도 2θ 가 42° 부근에서 diffuse halo를 제외하고는 결정의 존재를 나타내는 피크는 존재하지 않고 (a)의 급속응고 리본재의 그것과 완전히 일치하고 있기 때문에 이 봉상시료는 비정질 단상임을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_8Cu_3$ 합금의 (a) 급속응고 리본재 및 (b) 직경 3 mm인 봉상시료의 DSC곡선을 나타낸 것이다. 직경이 3 mm인 봉상시료의 T_g , T_x 및 ΔT_x 는 각각 851 K, 897 K 및 46 K로 급속응고 리본재의 결과와 잘 일치하고 있으며, 결정화에 따른 발열량도 거의 같다. Fig. 2와 3의 결과로부터 이 봉

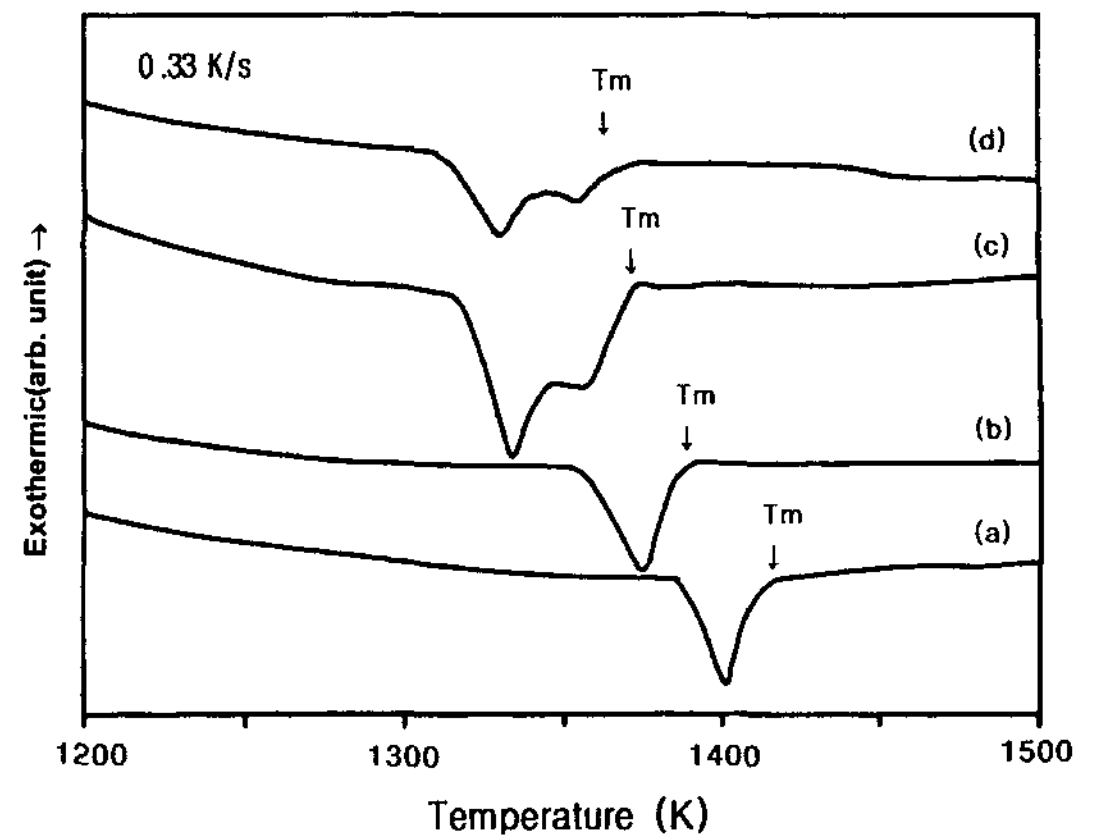


Fig. 4. DTA curves of the melt spun Ni-based alloy ribbons ; (a) $Ni_{62}Nb_{20}Zr_{18}$, (b) $Ni_{62}Nb_{20}Zr_9Ti_9$, (c) $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_{11}$, (d) $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_8Cu_3$.

상시료의 비정질 구조는 급속응고 리본재와 거의 동일하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 0.33 K/s의 가열속도로 측정된 Ni기 합금의 DTA곡선을 나타낸 것이다. $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_8Cu_3$ 합금은 고상선 온도 $T_{sol} = 1309$ K에서 용해되기 시작하여 액상선 온도 $T_{liq} = 1372$ K에서 완전히 용해된다. T_{liq} 의 변화는 $Ni_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ 합금에서 1416 K로부터 Ti, Co 및 Cu가 첨가됨에 따라 1390 K, 1374 K 및 1372 K로 감소하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 합금의 비정질 형성능(GFA:Glass Forming Ability)을 지배하는 인자로서 ΔT_x 와 함께 환산 글래스화 온도 $T_{rg}(=T_g/T_m)$ 를 들 수 있다. Fig. 1과 Fig. 4로부터 계산된 T_{rg} 는 $Ni_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ 합금에서 0.609, $Ni_{62}Nb_{20}Zr_9Ti_9$ 합금에서 0.612, $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Ti_9Co_{11}$ 합금에서 0.620 및 $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_8Cu_3$ 합금에서 0.621이다. 한편 각 합금의 ΔT_x 의 크기는 54 K, 58 K, 51 K 및 46 K이다. 여기서 $T_{rg} = 0.621$ 인 $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_8Cu_3$ 합금에서는 금형주조법에 의해 직경 3 mm의 봉상시료가 비정질 단상으로 제조되었고, $T_{rg} = 0.620$ 인 $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_{11}$ 합금에서는 직경 2 mm까지의 비정질 단상합금이 제조되었으며 $T_{rg} = 0.612$ 인 합금에서는 직경 2 mm의 봉상시료의 약 35 vol% 만이 비정질상으로 나타났다. 그리고 $T_{rg} = 0.609$ 인 합금에서는 직경 2 mm의 봉상시료 전체가 결정상이 되었다. 따라서 본 연구에서 사용한 Ni기 합금의 경우 $T_{rg} = 0.620$ 이상의 값을 가질 때, 직경이 2 mm 이상의 비정질 벌크합금을 제조할 수 있다고 판단되며, ΔT_x 의 크기보다는 T_{rg} 의 값이

비정질 형성능을 지배하는 데 더 큰 영향을 미친다고 볼 수 있다.

Fig. 5는 $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_8Cu_3$ 합금에서 길이 60 mm, 직경이 각각 2 mm와 3 mm인 봉상시료의 외관 및 표면형상을 나타낸 것이다. 봉상시료는 매끈한 외관을 가지고 있으며 금속광택을 나타내고 있다. 두 시료의 외관에는 결정상의 석출에 기인하는 어떤 콘트라스트도 보이지 않으며, 봉상시료 표면부의 X선 회절 패턴에서도 어떠한 결정상의 존재를 나타내는 피크를 확인할 수 없었다.

Fig. 6은 직경 2 mm인 $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_8Cu_3$ 비정질 봉상시료의 압축응력-연신율 곡선이다. 고하중 영역으로 갈수록 직선에서 벗어나고 파단에 이른다. 이 합금의 파단압축강도(σ_f)는 약 2.75 GPa, 총연신율(ϵ_f)은

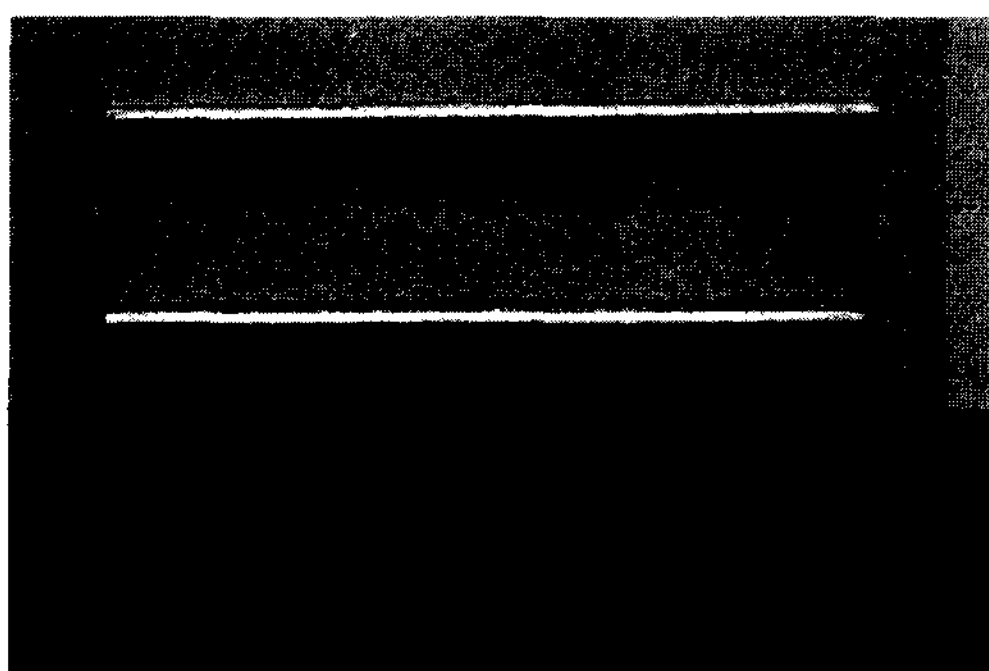


Fig. 5. External surface appearance of an amorphous $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_8Cu_3$ alloy ; (a) 2 mm Φ , (b) 3 mm Φ .

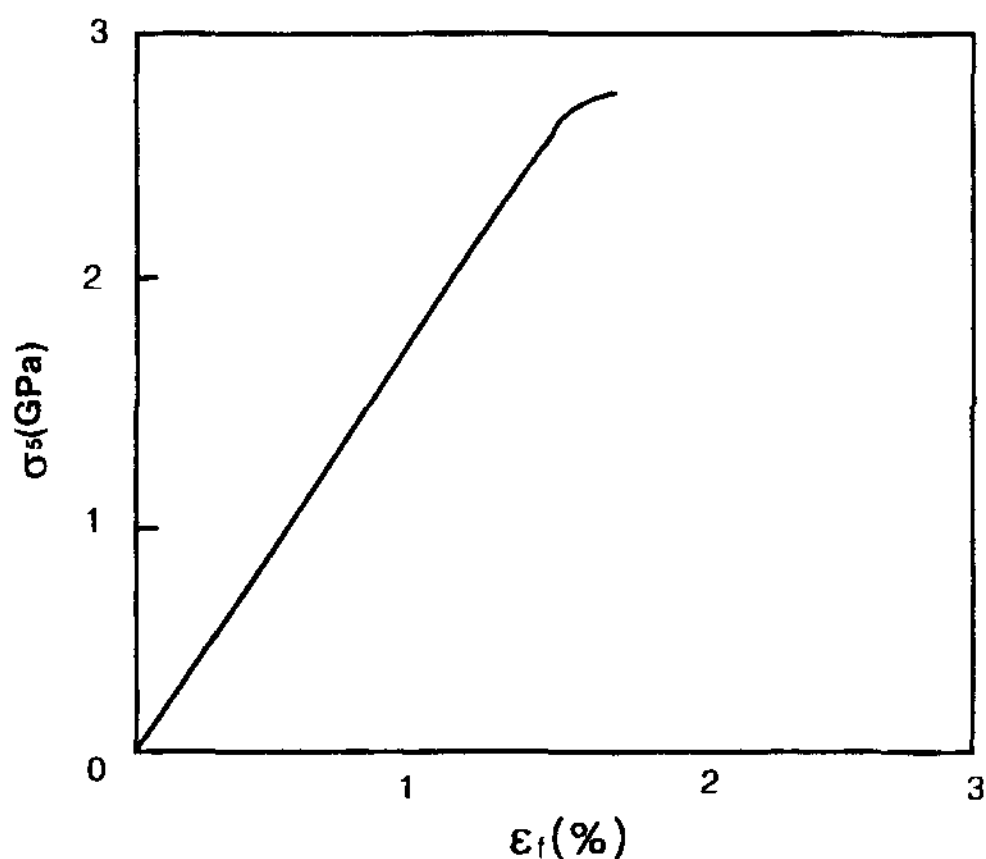


Fig. 6. Stress-strain curves of an amorphous $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_8Cu_3$ alloy a cylindrical form with diameter of 2 mm.

Table 1. Hardness and tensile or compression strength for Ni-Nb-ETM-LTM amorphous alloys.

Alloy	Hv (DPN)	σ_f (MPa)
$Ni_{52}Nb_{20}Ti_{11}Zr_7Cu_{10}$	860	2700
$Ni_{55}Nb_{20}Ti_{11}Zr_7Co_7$	870	2810
$Ni_{53}Nb_{20}Ti_9Zr_9Co_9$	880	2900
$Ni_{51}Nb_{20}Ti_9Zr_9Co_{11}$	880	2920
$Ni_{51}Nb_{20}Ti_9Zr_9Co_8Cu_3$	870	2830

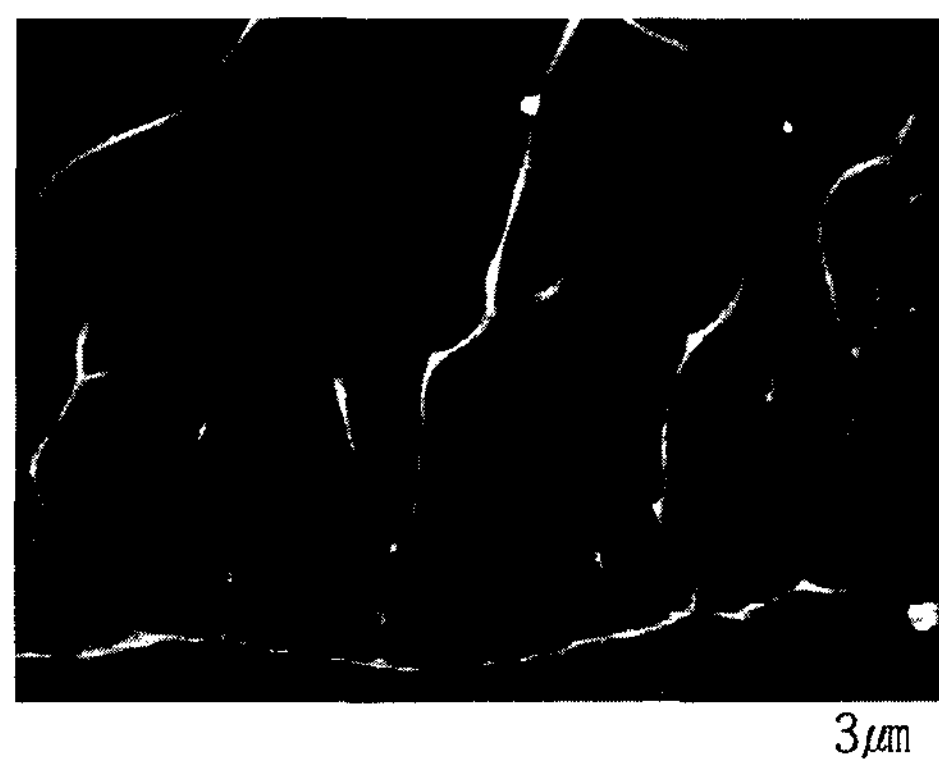


Fig. 7. Scanning electron micrograph of an amorphous $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_8Cu_3$ alloy.

약 1.8%이며 탄성계수(E)는 약 150 GPa의 값을 나타내고 있다. 이 합금의 파단압축강도인 2.75 GPa는

지금까지 제조된 비정질 벌크합금 중에서 가장 강하다고 알려져 있는 Cu-Ti-Zr-Ni-Sn계 비정질 합금의 2.3 GPa보다 높은 값으로 현재 실용화되고 있는 금속 재료 중에서 가장 강한 피아노선에 필적할 만큼 높은 값이다.

Table 1은 Ni-Nb-ETM-LTM계 비정질 합금의 인장 및 압축강도와 경도를 정리하여 나타낸 것이다. 거의 모든 조성의 합금에서 2.5 GPa 이상의 강도를 나타내고 있으며, 경도는 800 DPN 이상의 높은 값을 나타내고 있다.

Fig. 7은 직경 2 mm인 $Ni_{51}Nb_{20}Zr_9Zr_9Co_8Cu_3$ 비정질 합금에서 압축시험후의 파단면조직으로 비정질 합금 특유의 평활파면과 맥상파면이 나타나고 있으며, 파면중 평활파면은 슬립변형에 의한 것이고 맥상파면은 불안정 파괴된 부분으로 급격한 슬립변형이기 때문에 단열에 의해 국부적으로 온도가 상승하여 점성유동적인 변형에 의한 것이라고 생각된다.

4. 결 론

급속 응고법 및 Cu-mold 금형주조법에 의해 Ni기 비정질 합금을 제조하여 이들의 비정질 형성능과 과냉각 액체영역의 크기 및 기계적 성질을 조사한 결과, Ni₅₁Nb₂₀Zr₉Zr₉Co₈Cu₃ 합금의 환산 글래스화온도(T_{rg})와 과냉각 액체영역의 크기(ΔT_x)는 각각 0.621 및 46 K 이었으며, 이 합금에서는 Cu-mold에 의한 금형주조에 의해 직경 3 mm의 봉상시료가 비정질 단상으로 제조되었다. 또한 이 합금은 경도 850 DPN, 파단압축강도 2.75 GPa, 총연신율 1.8% 및 탄성계수 150 GPa의 높은 값을 나타내었고, 2.75 GPa의 파단압축강도는 지금까지 제조된 비정질 벌크합금중 가장 높은 값이었다.

참 고 문 헌

[1] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, "Al-La-Ni Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region", 30(1989), 965-972.
 [2] A. Inoue, H. Yamaguchi, T. Zhang and T. Masumoto :

Mater. Trans., JIM, "Al-La-Ni Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region", 31(1990), 104-109.
 [3] S. G. Kim, A. Inoue and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, "High Mechanical Strengths of Mg-Ni-Y and Mg-Cu-Y Amorphous Alloys with Significant Supercooled Liquid Region", 31(1990), 929-934.
 [4] A. Inoue, M. Kohinata K. Ohtera A. P. Tsai and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, "Mg-Ni-La Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region", 30(1989), 378-381.
 [5] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, "Zr-Al-Ni Amorphous Alloys with High Glass Transition Temperature and Significant Supercooled Liquid Region", 31(1990), 177-183.
 [6] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto : J. Non-Cryst. Solids, "Glass-forming ability of alloys", 156-158(1993), 473-480.
 [7] A. Peker and W. L. Johnson : Appl. Phys. Lett., "A highly processable metallic glass: Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}", 63(1993), 2342-2344.
 [8] N. Nishiyama : Ph. D Dissertation of Tohoku University, Japan, "Formation and properties of Pd-based bulk metallic glass"(1997).
 [9] X. H. Lin and W. L. Johnson : J. Appl. Phys., "Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses", 78(1995), 6514-6519.