

비정질 분말의 열간 성형법에 의한 벌크 비정질합금의 제조

이민하 · 김도향
연세대학교

Fabrication of Bulk Metallic Glass Alloys by Warm Processing of Amorphous Powders

Min-Ha Lee and Do-Hyang Kim
Yonsei University

1. 서 론

1960년 Au-Si계 합금에서 처음으로 비정질상이 급속응고법에 의해 보고된 이래¹⁾ 지난 40년간 많은 합금계에서 비정질상이 보고되어졌다. 대표적으로 Fe-, Ni-, Co-기 합금 등 많은 합금계에서 비정질상이 보고되었으나, 비정질상의 형성을 위해서는 약 105 K/s 이상의 높은 냉각속도를 필요로 하였다. 1980년대 수백 K/s의 낮은 냉각속도하에서도 비정질상이 형성될 수 있는 다원계 합금(multi-component alloy)이 Mg-Ln(Ni, Cu, Zn), Ln-Al-TM 합금에서 보고되었으나 많은 관심을 받지 못하다가^{2,3)} 1993년 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 합금에서 수 cm 크기의 비정질합금 제조가 보고되면서⁴⁾ 전세계적으로 많은 관심을 받게 되었다. Zr-Ti-Ni-Cu-Be계 벌크 비정질 합금이 보고된 후 Zr-(Nb,Pd)-Al-TM⁵⁾, Pd-Cu-Ni-P⁶⁾, Fe-Co-Zr-Mo-W-B⁷⁾, Ti-Zr-Ni-Cu-Sn⁸⁾ 등 여러 합금계에서 벌크 비정질 합금이 보고되었다. 현재까지는 Zr계 합금의 비정질 형성능이 가장 크나 Zr 금속은 매우 활성도(reactivity)가 크며, 자원 제약에 의한 고가의 문제, 유해한 Be 금속의 포함 등 여러 가지 문제점이 있기 때문에 Ni-, Cu-, Ti-기 비정질 합금의 개발이 진행되어지고 있다. 특히 Ni-기 합금의 경우 종래 비정질 형성능 향상을 위해 B나 P 원소가 약 20 at% 포함되어 공정상의 여러 문제점이 있었으며, 최대 형성능도 1 mm 정도로 제한되었으나, 최근 B나 P를 포함하지 않고 최대 지름이 3~5 mm로 비정질 형성능이 현격히 향상된 Ni-Zr(Nb)-Ti-Si-Sn 합금이 개발되었다⁹⁾.

비정질 합금은 결정립계가 존재하지 않고 원자가 무질서한 조밀 충전구조를 가짐에 의해 기존의 금속 재료에서는 얻을 수 없는 매우 높은 강도 값과 매우 낮은 탄성계수 값을 가지며 완전한 탄성 변형 거동을 보이며 탄성한계가 약 2%정도로 일반 결정질 금속에 비해 10배 이상의 값을 갖는다. 근래에 와서는 Pd-, Zr-, Y-, La-을 기지로 한합금에서 커다란 비정질 형성능으로 지름 수십 mm 이상의 벌크형태로 제조가 가능한 비정질 합금이 개발되었으나 대부분의 합금에서는 수 mm로 제한되어져 있다. 이러한 시편의 크기가 증가할 때 현저히 감소하는 비정질 형성능으로 인해 형상의 크기에 제약이 비정질 합금의 응용에 있어서 커다란 단점으로 지적되어져 왔으며 따라서 이러한 크기의 제약을 벗어나기 위하여 비정질 분말을 이용하는 방법이 시도 되어져왔다. 이는 비정질 분말을 제조한 후에 이를 결정화 온도이하의 과냉각 액체온도 구간에서 가압 성형하여 벌크비정질 성형체로 만드는 방법으로 크기제한이 없으며 비정질 형성능이 낮은 다양한 합금계를 벌크화 할수 있다는 장점이 있다. 즉, 비정질, 준결정 혹은 나노 결정립상의 준안정 구조를 갖는 단률 급속응고법에 의해 제조된 리본(melt-spun alloy ribbon), 가스분사법에 의한 분말(gas atomized alloy powder), 기상 응축법에 의한 분말(vapor condensed powder), 기계적 합금화 분말(mechanically alloyed powder)등을 고온에서 압출 성형등의 방법으로 성형하여 비정질 구조의 벌크 재료를 얻는 방법이다.

비정질 분말을 제조하는 방법으로는 여러 가지 방법이 있으며 최종적으로 얻어진 분말의 형상에 따라

구형, 플레이크형, 얇은 디스크형 등으로 분류되어진다. 구형일 경우 직경 약 10~200 μm 의 크기를 가지며 플레이크형 일 경우에는 두께 20~40 μm, 길이 0.5~20 mm의 크기를 갖고 얇은 디스크형태일 경우 두께 0.5~3 μm 직경 50~150 μm의 크기를 갖는다. 구형의 비정질 분말을 제조하는데에는 초음속 가스 분무법, 수중 분무법, 원심 분무법, 회전 분무법등이 주로 사용되며 이중에서 높은 냉각속도와 표면 산화의 방지 및 대량생산등과 같은 비정질 분말의 제조에 적합한 방법으로는 고압의 가스에 의한 가스분무법이 적합하며 주로 사용되어진다. 이외에 멜트 스피닝법에 의해 제조된 리본을 기계적으로 부서서 분말을 제조하는 방법이 있으며 이때 분말의 형태는 불규칙한 비정형의 다각 형상을 갖는다.

산화물이 없는 건전한 표면을 얻을 수 있고 대량의 분말제조가 가능한 고압가스 분무법에 의한 비정질 분말제조 장비의 개략도는 그림 3과 같으며 분무 과정은 크게 용융된 금속 droplet의 형성과 형성된

droplet의 급랭과정으로 나뉘어진다. 분무에 의해 형성된 용융금속 droplet의 냉각은 열전도와 복사에 모두 의해 이루어지는 것으로 추정되며 이때 전도에 의한 열의 방출은 복사에 의한 열의 방출보다 최소한 10배정도 더 큰것으로 보고되어져 있다¹⁰⁾.

구형의 용융액적(droplet)이 Newtonian냉각 과정으로 전도에 의한 열전달에 의해서만 냉각된다고 하면 작은구형입자의 냉각속도는 다음의 식으로 나타내어질 수 있다¹¹⁾.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{6h(T-T_0)}{\rho_d C_{p,d} D_d} \quad (1)$$

여기서 h는 열전달 계수; T₀는 분무가스의 온도(약 298K); D_d, ρ_d, C_{p,d}와 T는 각각 용융액적 의 직경, 밀도, 비열, 온도이다. 또한 h는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$h = \frac{k_g}{D_d \left(2.0 + 0.6 Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}} \right)} \quad (2)$$

여기서 Re는 레이놀드 수로 $Re = v_g D_d \rho_g / \eta_g$ 로 나타낼 수 있으며 $Pr = C_{p,g} \eta_g / k_g$ 로 나타낼 수 있다. 여기서 k_g, v_g, η_g, C_{p,g}, ρ_g는 각각 냉각 가스의 열전도도, 속도, 점도, 비열, 밀도이다. 표 3은 예로서 Fe₇₇P₁₃C₁₀ 비정질 합금을 서로 다른 분무가스분위기에서 가스분무할 경우 용융 액적의 냉각속도를 계산 하는데 사용된 변수들을 정리한 결과이다.

분무가스의 종류에 따른 냉각속도의 차이는 He가스일 경우 Ar, N₂가스의 경우 보다 3~5배정도 크며 Ar가스와 N₂가스의 경우에는 거의 비슷한 냉각속도를 갖는다¹³⁾. 이러한 냉각속도의 차이는 가스분무법에 의해 제조되어지는 비정질분말의 임계크기에 영향을 미치며 가스분무법에서의 분말 입자의 크기(D_p)는 다음과 같이 나타내어진다.

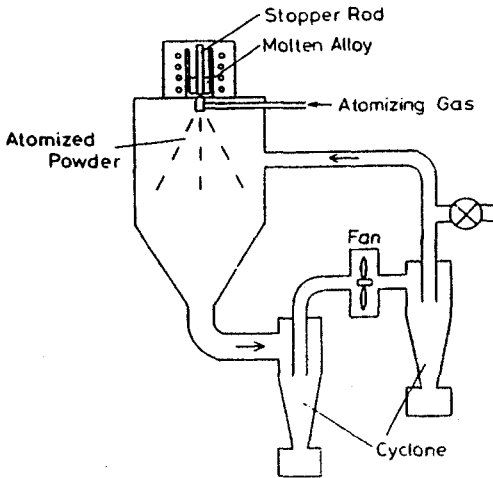


그림 3. 고압 가스분무장치의 개략도.

표 3. Ar, N₂, He가스들에 대한 열전도 계수들의 비교¹²⁾.

Gas	Conductivity K (Js ⁻¹ m ⁻¹ K ⁻¹ x 10 ⁻²)	Specific heat C _{p,g} (J kg ⁻¹ K ⁻¹ x 103)	Density ρ (kgm ⁻³)	Viscosity η _g (Nsm ⁻² x 10 ⁻⁵)	Velocity v _g (ms ⁻¹ Mach1)	Prandtl number Pr	Reynold's number Re	Heat transfer coefficient h (Js ⁻¹ m ⁻² K ⁻¹ x 10 ⁻⁴)
Ar	1.78	0.52	1.63	2.25	319	0.66	576	1.0
N ₂	2.59	1.04	1.15	1.77	~334	0.71	543	1.5
He	15.0	5.19	0.16	1.96	965	0.68	196	5.6

$$D_p = D_o k_c \left[\frac{\eta_{melt}}{\eta_{gas} \left(1 + \frac{J_{melt}}{J_{gas}} \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

여기서 D_o 는 용융금속의 직경이며 k_c 는 상수, η_{melt} 는 이동하는 용융금속의 점도이며 J_{gas} 는 분무가스의 유속이다. D_p 의 변화는 He, Ar, N_2 가스와 같은 분무가스의 점도(η_g)에 따라 변화하며 동적점도(kinematic viscosity)인 η_g 는 $\eta_g = \eta_g / \rho_g$ 관계를 가지고 있으며 이를 식 (3)에 대입하여 계산하면 D_p 값은 $Ar > N_2 > He$ 순으로 감소하게 되며 이러한 관계는 분말의 직경이 $Ar > N_2 > He$ 순으로 감소하는 실제실험결과와 일치하는 것을 알 수 있다. He가스 분무법의 경우 높은 수율의 미세한 분말을 얻을 수 있다.

가스분사법에 의해 금속속고된 분말의 성형에 의한 벌크 비정질 금속재료 제조는 이전에는 주로 Al-기 합금에서 연구되어졌으며¹⁴⁾, Fe-기 비정질 합금과 최근에는 Zr-/Cu-기 비정질에까지 응용되어졌으며^{15, 17)} 가장 최근에는 Ni-기 비정질과 이들 비정질을 기지로 하는 복합재의 제조까지 응용범위가 확대되었다^{18, 19)}. 지금까지 보고된 Al-기 비정질 합금 분말, Zr-/Cu-기 비정질 합금 분말, Ni-기 비정질 합금 분말을 사용하는 경우를 간단히 살펴보면 다음과 같다.

3.1. Al-기 비정질 합금 분말

일반적으로 직접 주조법에 의해서 Al-기 나노 결정립 합금을 얻는 것이 매우 힘들기 때문에 이를 얻기 위한 유용한 방법중의 하나는 비정질 합금 분말을 고온에서 성형하여 나노 결정립 합금을 제조하는 것이다. 처음 비정질상이 50%이상 포함된 리본이 제조된 것은 Al-Fe-B, Al-Co-B 합금에서였으나, 매우 취약하여 성형공정에 사용될 수 없었다. 그 후 Al-Fe-Si, Al-Fe-Ge, Al-Fe-Nd, Al-Mn-Si 합금에서 비정질상이 얻어졌으나, 마찬가지로 매우 취약하였다. 1987년 80%이상의 Al이 포함된 Al-Ni-Si, Al-Ni-Ge 합금에서 굽힘 특성이 아주 우수한 비정질상이 얻어졌으며, 이후 Al-(IV-VI group transition metals)-(VII-VIII transition metal), Al-(RE:rare earth metals)-(VII-VIII transition metal)계 합금에서 굽힘 특성이 우수한 여러 합금들이 얻어지게 되었다. 대표적으로

Al-Ni-Ce, Al-Ni-Y-(Co) 합금 등을 들 수 있다. 이들 비정질 분말을 이용하여 성형된 벌크 합금은 매우 높은 강도를 나타내었다. 열간 압출법에 의해 얻어진 Al-Ni-Y 벌크 나노 결정립 합금은 나노 스케일의 fcc Al상이 균일하게 분포하였으며, 압축 파괴 강도가 1470 MPa, 탄성율이 145 GPa에 달하였으나 소성 변형은 일어나지 않았다. 성형공정의 제어에 의해서 연신율이 0.5% 수준까지 증가되었다²⁰⁾.

이렇듯 Al-기 비정질 분말들은 주로 고압 가스분무법에 의해 제조되어지며 벌크화를 위한 성형방법으로는 주로 열간 압축(hot pressing)법이 사용되어진다. 그러나 Al-기 비정질 합금들은 매우 낮은 결정화 온도로 인하여 열간 성형시 결정화에 의한 나노결정립들이 형성되어 나노결정립이 포함된 일종의 복합재의 형태로 제조되어진다.

3.2. Zr-기 비정질 합금 분말

일반적으로 Zr-기 비정질합금은 우수한 비정질 형성능으로 인하여 주조법에 의해서도 쉽게 벌크화가 가능하며, 따라서 비정질합금의 벌크화를 목적으로 하기 보다는 비정질 분말연구초기에 분말성형법의 연구 및 개발을 주 목적으로 하였다. 비교적 우수한 비정질형성능으로 인하여 분말의 제조가 용이하고 넓은 과냉각액체영역을 가지기 때문에 성형 과정 중에 결정화에 대한 위험성이 적으며 673K정도로 너무 높거나 낮지 않은 적당한 성형온도를 가지는 Zr-Al-Ni-Cu 합금계에서 처음으로 열간 압출방법을 이용한 벌크 비정질 제조가 보고되어졌으며 이러한 열간 압출법에 의해 제조된 Zr-Al-Ni-Cu 벌크 비정질합금은 주조법에 의해 제조된 합금과 거의 같은수준인 1520MPa의 압축강도와 80GPa의 탄성율을 가지고 99%의 밀도를 갖는다. 또한 Zr-기 비정질 분말을 이용하여 벌크 비정질화 할 때 여러가지 성형조건에 대한 영향 등이 알려져 있다^{21, 22)}.

3.3. Fe-기 비정질 합금 분말

Fe-기 비정질에 대한 연구는 우수한 자성특성으로 인하여 관심을 끌고 있으며 Fe-기 비정질 합금계중 주로 Fe-Co-Nd-Dy-B, Fe-Co-Ni-Zr-B, Fe-Al-P-C-B-Ga 합금계에서 분말을 사용하여 고온 압축 성형법에 의해 벌크형태로 제조되어진다. 이외는 별도로 Pig iron에 Si, B을 첨가하여 비정질 리본을 제조한후 이

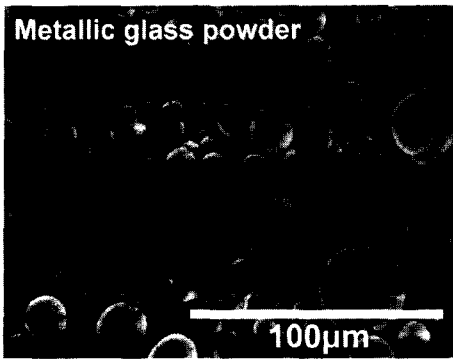


그림 4. Ni-Zr-Ti-Si-Sn 비정질분말의 SEM사진.

를 펠러라이징에 의해 분말을 제조하여 고온에서 압축 성형하여 벌크화가 시도되기도 하였다^{15, 23)}.

3.4. Ni-기 비정질 합금 분말

Ni-기 비정질 합금은 높은 결정화 온도와 우수한 기계적 성질, 내식성 등으로 최근에 주목을 받기 시작하였으며 이들을 이용한 비정질 분말의 제조 및 성형 또한 가장 최근에 보고되고 있다. 그림 4는 Ar 고압가스분무법에 의해 제조된 $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$ 합금의 비정질 분말을 주사전자현미경 사진으로 관찰한 것으로 매끄러운 표면을 가진 구형의 입자로 이루어진 것을 알 수 있다.

이러한 비정질분말의 제조 공정 및 분석 방법에 대하여 간략히 살펴보면 다음과 같은 과정으로 이루어진다. 우선 고순도의 합금원소들을 유도용해로에서 용해하여 직경 5 cm 정도의 모합금 잉곳을 만든 후 이잉곳들을 다시 가스분무용해로에 장입하여 재용해

한다. Ni-Zr-Ti-Si-Sn 비정질 합금의 경우 용융온도보다 높은 1623K온도에서 용해하여 완전한 용융상태를 만든후 Ar가스를 2.8MPa의 압력으로 3.2 mm 직경의 close-coupled annulus 형태의 노즐을 통하여 분무하여 제조한다. 이러한 전 과정은 가스분무장치를 포함한 전 부분 또는 일부분을 진공상태 또는 Ar가스분위기 상태에서 이루어지게 된다.

이렇게 제조되어진 비정질 분말들을 분말의 입도에 따라 분류한 후 이들을 입도 별로 시차열분석기(DSC)를 이용한 열분석과 X선 회절도형 분석에 의해 비정질 여부를 조사하게 된다. 그림 5는 고압 Ar 가스 분무법에 의해 제조된 Ni-Zr-Ti-Si-Sn 비정질 합금분말을 10 µm 이하, 10~20 µm, 20~38 µm, 38~45 µm, 45~53 µm, 53~63 µm, 63~75 µm, 75~90 µm; 90~106 µm, 106~125 µm, 125~150 µm, 150 µm 이상과 같이 12단계별로 분류한 후 이중 10 µm 이하, 38~45 µm, 63~75 µm, 90~106 µm, 125~150 µm와 같은 5단계를 대표적으로 선택하여 비정질상의 형성 여부를 열분석과 X선 회절도형 분석으로 분석한 결과이다.

30K/min의 승온속도로 온도를 증가시킨 열분석 곡선의 결과로부터 분말의 입도가 약 75 µm 이하인 경우 비정질 이 결정화됨에 따라 변화하는 열량의 양이 리본상태의 비정질상이 결정화될 때 나타내는 값 ($\Delta H = 56.9J/g$)과 동일한 값을 갖는 것으로 보아 완전한 비정질 상태임을 알 수 있었으며 또한 온도가 증가함에 따라 비정질 리본상과 같은 온도($T_g = 815K$, $T_x = 878K$)에서 유리전이와 거동과 결정화 거동을 보이는 것으로부터 가스분무에 의해 제조된 분말의 직

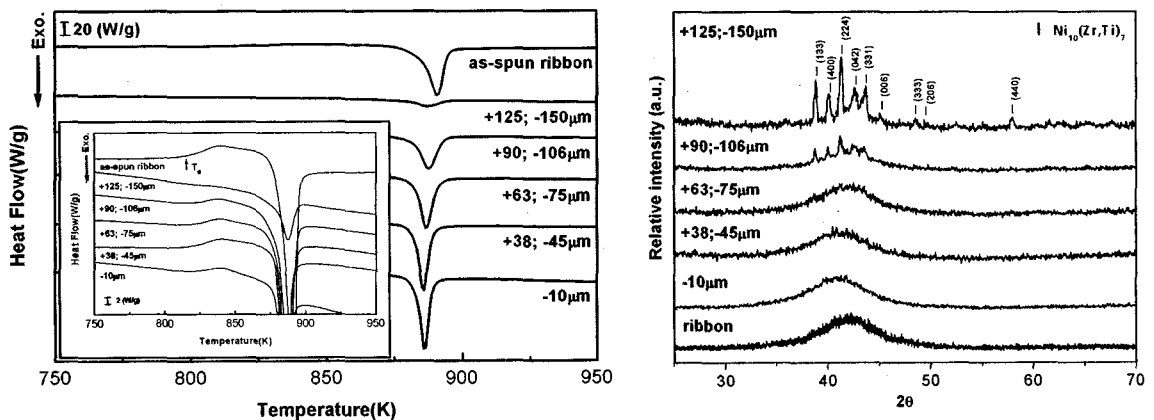


그림 5. Ni-Zr-Ti-Si-Sn 비정질분말의 입도에 따른 열분석 및 X-선분석 결과.

경이 $75\ \mu\text{m}$ 이하인 경우 완전한 비정질 상태임을 확인할 수 있다.

그림 5의 X선 회절도형 분석 결과로부터 분말의 입도가 약 $75\ \mu\text{m}$ 이하인 경우 비정질 리본의 경우와 같이 2θ 값이 $33\sim 48^\circ$ 범위에서 넓고 완만한 형태의 전형적인 비정질상의 회절 도형을 나타내는 것으로 보아 비정질상태임을 알 수 있으며 분말의 입도가 분말의 직경이 $75\ \mu\text{m}$ 보다 큰 경우에는 비정질 회절도형 위에 결정상에 의한 뾰족한 회절 피크가 겹쳐서 나타나는 것을 볼 수 있으며 이는 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 결정상으로 분석되어지며 이는 분말의 크기가 커짐에 따라 상대적으로 낮은 냉각속도로 의해 내부에 결정상들이 형성된 것으로부터 기인한다고 사료된다.

그림 6은 가스분무법에 의해 제조된 비정질 분말의 단면을 미세연마와 에칭을 한 후 광학 현미경으로 관찰한 결과이다. 열분석과 X선 회절분석에 의해 비정질임을 확인한 직경 $75\ \mu\text{m}$ 보다 작은 분말의 경우에는 내부에 어떠한 결정상도 관찰할 수 없었으나 분말의 직경이 $125\ \mu\text{m}$ 정도로 큰 경우에는 X선 회절 분석에 의해 관찰되어진 결정상들이 분말의 내부에 존재하는 것을 관찰할 수 있다.

또한 직경이 $63\ \mu\text{m}$ 이하인 비정질 분말을 주사전자 현미경(TEM)으로 관찰한 결과 그림 7에서 보는 것과 같이 결정상으로 추정되는 어떠한 음영의 차이나 미세조직도 관찰되지 않으며 이 부분에서의 회절도형을 얻은 결과 역시 넓고 흐릿한 형태의 띠로 이루어진 전형적인 비정질상의 회절 도형을 관찰할 수 있다. 이러한 주사전자 현미경(TEM) 관찰결과는 앞서 열분석과 X선 회절분석에 의한 결과와 잘 일치되는 것을 알 수 있으며 이러한 결과들은 고압 가스분무법에 의해 제조된 분말들이 완전한 비정질 상태로 존재함을 보여준다.

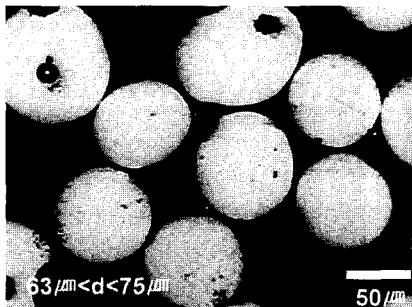


그림 6. Ni-Zr-Ti-Si-Sn 비정질분말의 광학현미경 사진.

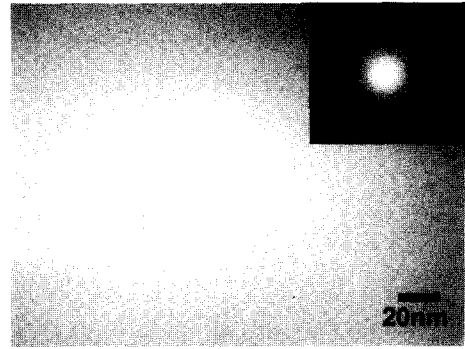
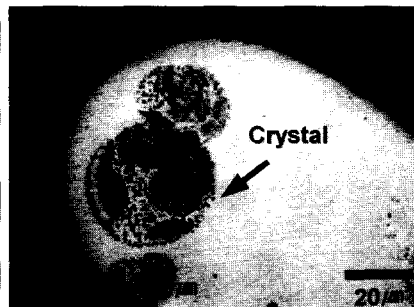


그림 7. Ni-Zr-Ti-Si-Sn 비정질분말의 TEM 사진.

가스분무법에 의한 비정질 분말의 제조 시 분말의 표면은 건전한 상태를 유지되어야 하며 이는 비정질 분말의 표면에 형성되는 산화막이 비정질 분말의 고온 성형에 의한 벌크제조시에 분말입자간의 결합을 약하게 하여 건전한 시편의 제조를 방해하기 때문이다. 이러한 산화막의 형성은 산소와 친화력이 강하여 산소의 농도에 민감한 Al-기, Zr-/Ti-기 비정질 분말의 제조 및 성형 시에 중요인자로 고려되어야 하며 상대적으로 산소와의 친화력이 작은 Ni-기나 Cu-기 비정질에서는 효과가 적다고 볼 수 있다. 그림 7은 가스분무법에 의해 제조된 Ni-기 비정질 분말에서 크기 따른 산소농도를 측정된 결과이다.

비정질에서의 산소농도는 분말의 직경이 $10\ \mu\text{m}$ 이하인 경우 800ppm으로 최대값을 갖고 분말의 직경이 약 $40\ \mu\text{m}$ 일 때까지 점점 감소하며 이때 산소의 농도는 450ppm 수준이며 이후 산소의 농도는 분말의 크기가 커져도 일정한 값을 유지한다. 분말 크기가 작을 때 산소의 농도가 높은 것은 분말의 크기가 작을 때 부피에 대한 표면적의 비율이 상대적으로 크기 때문이라고 볼 수 있다.



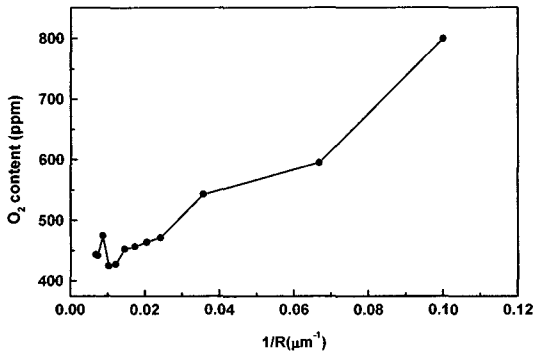


그림 8. Ni-Zr-Ti-Si-Sn 비정질분말의 크기에 따른 산소 농도.

4. 비정질 분말의 성형

성형법은 가스분무법, 멜트스피닝방법에 의해서 분말을 제조한 뒤 과냉각 액체 영역의 온도에서 분말을 열간 압축(hot pressing) 혹은 온간 압출(warm extrusion)법에 의해 벌크 형태로 성형하는 방법을 포함한다. 그림 11은 Ni-Zr-Ti-Si-Sn 분말을 아토마이징법에 의해 제조한 후 온간 압출법에 의해 벌크 형태로 성형된 비정질 합금을 보여주고 있다²⁶⁾. 과냉각 액체 상태의 온도 영역에서 압출되었기 때문에 압출 후에도 비정질 상태를 유지하고 있으며, 과냉각 액체 영역에서는 점성도가 낮아지며 Newtonian viscous flow가 일어나기 때문에 분말 사이의 계면도 매우 강하게 결합되어 있다. 비정질 분말을 성형법에 의해 벌크로 제조하는 경우에는 과냉각 액체 영역의 온도 구간에서 결정화에 대한 time-temperature-

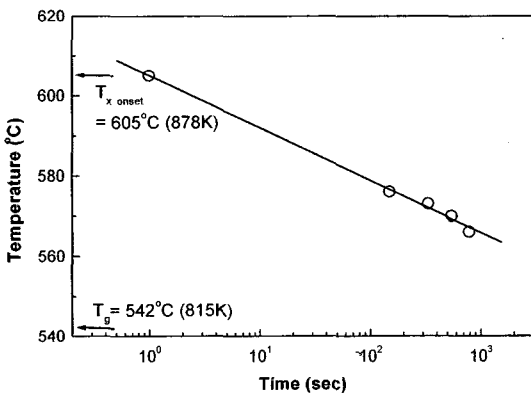


그림 9. Ni-Zr-Ti-Si-Sn 비정질분말의 온도-시간-변태 도표.

transformation 자료를 얻는 것이 중요하다.

그림 9의 결과는 Ni-Zr-Ti-Si-Sn 비정질 합금분말을 유리전이 온도(T_g)에서부터 결정화 개시 온도(T_x) 사이의 과냉각 액체영역구간에서 여러 온도에서 등온 열처리를 한 후 각온도에서의 결정화 개시 시간을 측정하여 나타낸 결과이다. 온도가 높아짐에 따라서 결정화 시작까지의 시간은 짧아지며 그림에서 볼 수 있는것과같이 850K에서 300sec후에 결정화가 시작되지만 830K에서는 1000sec까지 결정화가 지연된다. 이로부터 비정질 분말을 과냉각액영역에서 열간 성형법에 의해 벌크비정질화할 때 결정화를 일으키지 않으면서 작업을 할 수 있는 시간을 예측할 수 있다.

비정질 분말의 성형에는 열간 압연이나 열간 압출 등이 이용되어지나 성형 방향의 수직인 면에서 압력의 균일성과 한번에 성형할 수 있는 압력의 고압화 가능성 측면에서 주로 열간 압출이 사용되어지며 비정질의 압출에는 수평형 압출기보다는 작업의 용이성 및 온도조절의 용이성 때문에 수직형 압출기가 주로 사용되어지며 다이 및 램과 같은 압출부의 재료로는 고온 고압에서 충분히 견딜수있는 와스펠로이(Waspaloy) 계열의 재료가 주로 사용되어진다.

그림 10은 열간압출장비로 제조한 벌크비정질 합금의 외관과 단면을 나타낸다. 이러한 비정질 분말을 열간 압출성형에 의해 벌크화하는 과정을 간략히 살펴보면 우선 비정질 분말들을 구리로 만들어진 원통형 용기에 장입한후 진공분위기를 만들고 밀봉한다. 이는 압출이 행해지는 온도에서 대기중의 산소와 반응에 의하여 비정질 분말 표면에 산화막이 형성되는 것을 피하기 위함이며 이렇게 밀봉된 구리용기를 압출기내부 가열로에 위치한 후 원하는 과냉각 온도까지 가열한후 가압하여 성형을 한다. 그림 10의 Ni-Zr-Ti-Si-Sn 벌크비정질 합금은 572°C (845K)에서 램이동속도 0.5 cm/s, 압출비 5, 가압력 510MPa의 조건으로 제조되어 졌으며 이러한 비정질분말의 열간압출법에 의해 제조된 시편의 밀도는 7.39 g/cm³으로 주조법에 의해 제조된 비정질 합금의 밀도값 7.41 g/cm³과 거의 같은 값을 갖으며 이는 분말 압출법에 의해 제조된 벌크비정질또한 주조법에 의해 제조된 벌크비정질과 차이가 없음을 알 수 있다.

그림 10에서 보는것과 같이 Ni-Zr-Ti-Si-Sn합금이 주조법에 의해서 제조될 수 있는 최대직경인 3 mm보다 훨씬 큰 직경 약 12 mm의 벌크비정질을 제조할

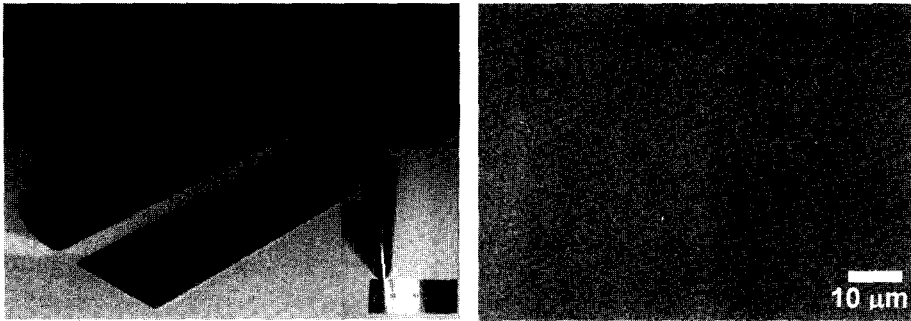


그림 10. 열간압출에 의해 제조된 Ni-기 벌크비정질의 외관과 단면.

수있으며 제조된 벌크비정질의 단면을 미세조직 관찰한 결과 내부에 기공이나 분말입자들의 계면과 같은 결함들이 거의 없는 건전한 벌크비정질임을 알 수 있으며 이는 과냉각액체영역구간에서 비정질의 초소성 거동을 이용하여 제조하였기 때문으로 생각할 수

있다.

또한 비정질 분말을 열간압출하는 과정 중에 마찰이나 소성변형에 의해 발생한 열로 인하여 챔버내부의 온도가 상승하게되며 이러한 온도의 상승은 압출비가 높을수록 더욱더 커지게된다. 그림 11에 도표는

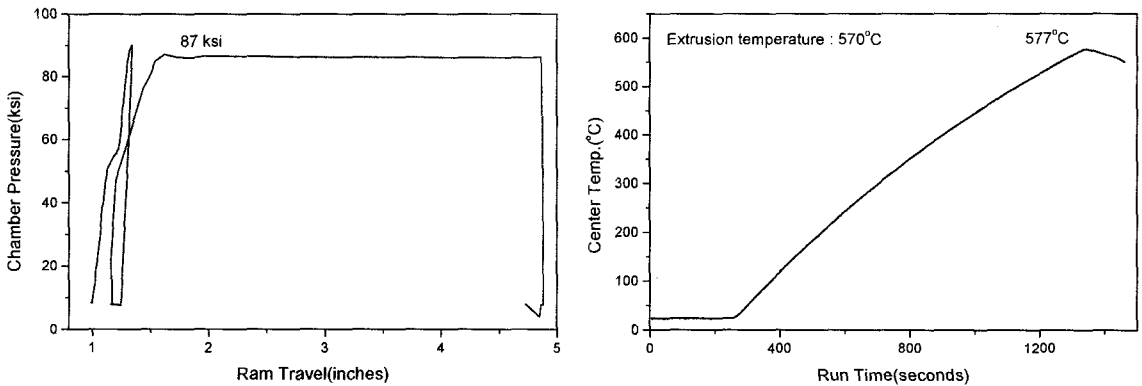


그림 11. 열간압출에 시에 압출챔버 내부에서 압력과 온도의 변화.

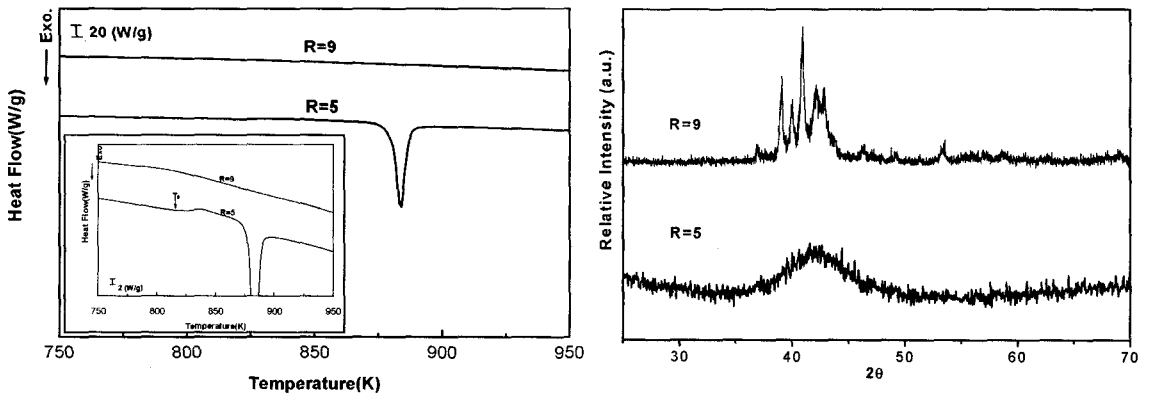


그림 12. 열간압출과정중 벌크비정질 형성에 대한 압출비의 영향.

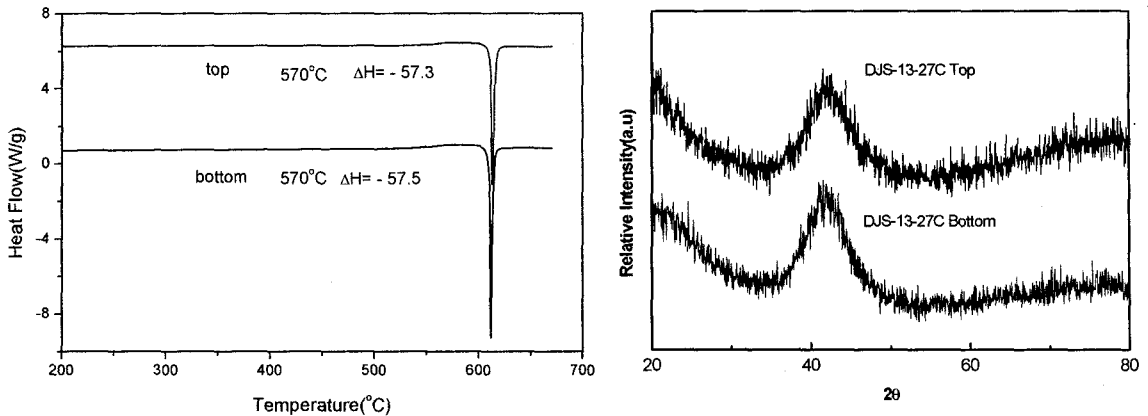


그림 13. 열간압출로 제조된 벌크비정질의 여러부분에서의 열분석 및 X선 분석결과.

실제 압출이 행하여질 때 챔버내의 입력의 변화와 비정질 분말이 밀봉되어있는 구리용기의 온도변화를 측정할 결과이며 압출이 시작됨에 따라 챔버와 구리용기의 온도가 약 7~10°C 정도 상승함을 알 수 있다. 또한 그림 12에서 볼 수 있듯이 동일한 압출온도(570°C)에서 압출비 5와 9로 압출을 행한경우 압출비가 높아짐에 따라 이러한 내부온도의 상승으로 인하여 결정화가 발생하여 압출된 봉재가 모두 결정화된 것을 볼 수 있으며 따라서 비정질분말의 열간 압출시에는 이러한 온도 상승을 고려하여 압출비와 압출온도를 조절하여야만 결정화가 일어나지 않고 완전한 벌크 비정질을 제조할 수 있다.

이와 같이 비정질 분말을 열간 압출법에의해 벌크 형태의 비정질을 만든후 성형과정중 결정화의 발생 여부를 판단하기 위하여 압출된 봉재의 처음부분과 마지막부분인 양쪽 끝부분을 모두 열분석과 X선 회절분석을 행하여 완전한 비정질 상태의 여부를 확인하여야 하며, 예로서 그림 13에 나타낸 분석결과는 Ni-기 비정질을 분말을 압출하여 얻은 벌크 비정질 봉재의 양쪽 끝부분을 채취하여 열분석과 X선 회절분석을 행한 결과로, 양쪽 끝부분 모두 결정화가 일어날 때 동일한 열량의 변화를 나타내며 X선 회절도형에서도 어떠한 결정상의 피크도 관찰되지 않는 것으로 보아 완전한 벌크 비정질 봉재가 제조된 것을 알 수 있다.

이러한 결과들을 종합하여볼 때 비정질 분말을 고온 성형하는 방법중에 열간 압출법은 (1) 고압성형방

법으로 압출된 시편 내부에 기공이나 결함등이 없는 시편의 제조가 가능하다. (2) 고온에서 작업과정에 걸리는 시간이 짧아 결정화를 막을 수 있다. (3) 비정질 분말을 일방향으로 초소성을 일으키므로 표면에 존재 가능한 산화막들을 파괴하여 순수한 분말끼리의 접합이 가능하다. (4) 비정질 형성능이 낮아 벌크 비정질로 제조할 수 없는 Al-기와 같은 비정질 합금계도 벌크형태로 제조할 수 있다.

이와 같은 장점으로 인하여 벌크비정질제조에 최적의 방법으로 고려되어질수있으며 최근에 제2상의 입자를 첨가하여 비정질 기지 복합재를 제조하여 순수한 벌크비정질의 기계적 성질을 향상시키는 데에 까지 응용범위가 확대되고 있다[24].

5. 앞으로의 전망

앞에서 벌크 비정질 합금의 특징, 벌크비정질 합금 분말의 제조, 분말 성형 등을 기본 개념으로 고강도 벌크 비정질 금속재료에 접근 방법에 대하여 살펴 보았다. 현재 Al과 Ni-기 합금계는 주조법에 의해 벌크 형태로 사용될 만한 비정질 형성능을 갖는 합금이 개발되어 있지 않으며, 따라서 비정질 합금 분말을 이용한 분말 성형법에 의한 벌크 비정질 합금의 제조가 중요한 연구 방향으로 부각되고있다. 이와 같이 벌크 비정질 합금분말을 이용한 성형 분야는 앞으로 벌크 비정질 합금의 활용에 있어서 중요한 분야중의 하나로 고려되어진다.

참고문헌

1. H. Gleiter: *Prog. Mater. Sci.*, **33** (1989) 223.
2. "National Nanotechnology Initiative: The initiative and its implementation plan", Washington, 2000, p.89.
3. K. Han K, J.D. Embury, J. R. Sims: et al., *Mat. Sci. Eng. A*, **267** (1999) 99.
4. J. K. Lee, D. H. Bae, S. Yi, W. T. Kim and D. H. Kim: submitted to *J. Mater. Res.* (2002).
5. H. S. Kim, P. J. Warren, B. Cantor and H. R. Lee: *Nanostruct. Mater.* **11** (1999) 241.
6. F. Schurack, J. Eckert and L. Schultz: *Acta. Mater.*, **49** (2001) 1351.
7. K. S. Shin et al., 2nd Asia Int. Workshop on Quasicrystals, Korea (2001).
8. P. J. Blau: *Wear*, **250** (2001) 431.
9. J. K. Lee, D. H. Bae, S. Yi, W. T. Kim and D. H. Kim: *J. Non-Cryst. Solids*, **333** (2004) 212.
10. A. Inoue, J. Saida and T. Masumoto, in: Japan-U.S. Cooperative Science Program Seminar on Solidification Processing of Advanced Materials, ed. T. Umeda (1989) 131.
11. J. Perel, J. F. Mahoney, B. E. Kalensher, K. E. Vickers and M. Mehrabian, in: Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies, eds. R. Mehrabian, B. H. Kear and M. Cohen (1977) 258.
12. A. Inoue and T. Masumoto in Current Topic in amorphous Materials, Physics and Technology, eds. Y. Sakurai, Y. Hamakawa, T. Masumoto, K. Shirac, K. Suzuki (1993) 152.
13. R. Mehrabian in: Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies, eds. R. Mehrabian, B. H. Kear and M. Cohen (1977) 9.
14. A. Inoue: *Progress in Materials Science* **43** (1998) 365.
15. S. Ishihara, W. Zhang and A. Inoue: *Scripta Mater.*, **47** (2002) 231.
16. Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue, T. Masumoto: *Int. J. Powder Met.*, **30** (1997) 50.
17. D. J. Sordelet, E. Rozhkova, M. F. Besser, M. J. Kramer: *J. Non-Cryst. Solids*, **317** (2003) 137.
18. M. H. Lee, D. H. Bae, W. T. Kim, D. H. Kim, and D. J. Sordelet: *J. Non-Cryst. Solids*, **315** (2003) 89.
19. D. H. Bae, M. H. Lee, D. H. Kim and D. J. Sordelet: *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 2312.
20. Y. Kawamura, H. Mano and A. Inoue: *Scripta Mater.*, **44** (2001) 1599.
21. Y. Kawamura, H. Kato and A. Inoue: *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 2008.
22. H. Kato, Y. Kawamura and A. Inoue: *Mater. Trans. JIM* **37** (1996) 70.
23. H. K. Lim, S. Yi, W. T. Kim, D. H. Kim, S. H. Kim and N. J. Kim: *Scripta Mater.*, **44** (2001) 1635.