

## 비정질 합금의 성형기술

김택수<sup>#</sup>, 이진규<sup>1</sup>, 김휘준<sup>1</sup>, 배정찬<sup>1</sup>

# Forming Technology of Metallic Glasses

Taek-Soo Kim, J. K. Lee, H. J. Kim, J. C. Bae

### 1. 서론

Duwez 등이 기존의 금속합금과는 전혀 그 특성이 상이한  $Au_{75}Si_{25}$  비정질합금을 제시하였지만, 매우 높은 냉각속도 ( $10^5$ - $10^7$  K/s)에 기인하여 그 응용분야는 자성체 코어 또는 다합금 강화제로 제한적일 수밖에 없었다[1]. 비정질에 대한 연구는 1970년대와 1980년대 초에 이르러 연속주조공정을 이용한 비정질 리본, 선재, 박판 등의 제조기술이 확보되는 한편[2], 1974년에 Suction casting 공정을 이용한 3원계 Pd-Cu-Si 비정질 합금을  $10^3$ K/s의 응고속도에서 제조하고[3], Pd계 비정질 합금[4] 및 La계 비정질 합금[5]을  $10^2$ K/s 이하의 응고속도로 제조하면서 탄력을 받게 된다. 동시에 비정질 형성능도  $\mu\text{m}$ 에서 mm 또는 cm 단위로 급격히 증가하게 되었고, 이러한 합금들을 벌크비정질(Bulk Metallic Glass)이라 명명하게 되었다.

벌크비정질을 이용한 연구개발의 기본 패러다임은 Fig. 1과 같이 기존의 결정립미세화 ①를 통한 소재의 다양한 특성 개선방향 대신, 상용화가 가능한 벌크비정질 ②을 제조하는 한편, 벌크비정질의 결정화 정도를 제어에 따른 미세조직제어 ③에 있다. 벌크비정질 합금의 특징은 종래의 결정재료에서는 기대할 수 없는 획기적인 기계적·화학·물리적 특성의 향상에 있는데, 대표적인 예로 결정 금속의 2~3배에 달하는 강도, 전기저항성 및 내마모성은 물론 내방사선 손상률, 저음파 감쇄능, 고연자성, 수소축매성을 들 수 있다(Fig. 2 및 Fig. 3) [6~7]. 보고된 벌크 아몰퍼스 금속의 주요 특성을 기초로 적용가능 분야를 정리하면 표 1과 같다

[7-8]. Fig. 4는 스프츠용품, 수술기 부품, 전자광학기기, 의료기기부품, 마이크로 부품 등에 활용이 이루어질 예이다. 특히, Zr-Al-Ni-Cu계 아몰퍼스 합금의 단조성형을 통해 제작한 골프클럽헤드는 인장강도(15MPa), 영률(80GPa), 탄성변형(2.2%), 곡률 파괴강도(1800MPa)를 나타내는데, 이는 상용 Ti-6Al-4V합금의 강도와 탄성변형능의 각각 1.5배 및 10배에 달하는 값이다[9~10].

### 2. 벌크비정질의 성형기술

벌크비정질의 성형은 크게 액상성형기술 및 고상성형기술로 구분되며, 전자는 액상 상태에서 바로 판재나 최종제품으로 성형하는 기술이고, 후자는 이미 고상의 비정질소재를 초소성 거동을 나타내는 유리전이온도( $T_g$ )와 결정화온도( $T_x$ ) 사이, 즉 과냉각 액상영역( $\Delta T = T_x - T_g$ ) 온도로 가열한 후 성형하는 기술이다. Fig. 5는 15,000%의 연신율을 나타내는 예이다. 대표적인 액상 성형기술로는 스트립캐스팅 및 다이캐스팅 등이 있으며, 단조나 분말야금기술이 고상성형에 속한다. 비정질 합금의 특성에 따른 대표적 성형기술을 표 2에 나타내었다. 액상성형기술의 원리는 많이 보고된 바 있으므로, 본 고에서는 분말야금성형기술을 다루기로 한다. 이때 비정질 분말입도 및 공정이 성형 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 제조된 분말을  $\sim 32\mu\text{m}$ ,  $33\sim 45\mu\text{m}$ ,  $46\sim 63\mu\text{m}$ ,  $63\sim 90\mu\text{m}$ ,  $90\sim 150\mu\text{m}$ 로 기계적 분급한 후, 각각 Spark Plasma Sintering (SPS) 및 압출을 실시하고 그 특성을 조사하였다.

1. 한국생산기술연구원 벌크비정질 및 나노소재개발사업단  
# 교신저자: 한국생산기술연구원, tskim@kitech.re.kr

### 3. Cu 계 비정질 합금분말의 성형특성

Fig. 6는 가스분무  $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$  벌크비정질 합금분말 (~32 $\mu$ m저배율, 46~63 $\mu$ m 고배율)의 형상으로 입도에 관계없이 깨끗한 표면과 진구형을 이루고 있음을 알 수 있다. 합금분말은 XRD 분석결과 전형적인 비정질 조직을 가지고 있었으며, 입도에 따른 비정질 형성능의 차이는 나타나지 않았다. 이는 Fig. 7의 DSC 곡선으로도 증명된다. 이때, 유리전이온도( $T_g$ ), 결정화 온도( $T_x$ ), 결정화엔탈피( $\Delta H$ ), 과냉액상영역 ( $\Delta T = T_x - T_g$ )은 각각 712K, 767K, 66.5 J/g and 55K 이었다. 이 값은 표 3에 나타난 동일조성의 리본, 박판 및 주조봉(6mm)과 비교 시 비정질 형성능이 유사하며, 가스분무공정의 분말 회수율이 95%이상임을 고려할 때 매우 효과적인 비정질 생산공정임을 알 수 있다.

Fig. 8은 SPS 공정을 이용하여 성형한 소결 디스크 (a) 및 부식 전(b)과 후(c)의 광학현미경 조직 (~32 $\mu$ m)이다. 이때 SPS는 733K에서 280MPa로 120s 동안 SPS 하였다. 최종 성형체의 크기는 직경 및 두께가 각각 20mm 및 5mm 이었고, 주조재 대비 약 98%의 양호한 밀도 및 표면을 보이고 있다.

부식 전의 사진으로 보아 SPS 공정에 위한 벌크의 큰 결함은 나타나지 않고 있으며, 이는 약 2%의 결함이 매우 미세한 크기로 형성되어 있음을 예측할 수 있다. Fig. 8(c)의 부식 후 미세조직을 볼 때 약 ~30  $\mu$ m이하의 분말표면이 각각의 입계를 이루면서 치밀하게 성형되어져 있고, 조대한 분말들 사이로 삽입된 미세한 분말들이 성형성향상에 기여하였음을 알 수 있다. 결국, 2%의 소결 결함은 변형저항이 큰 고강도 분말들의 입계 사이에 형성되는 마이크로 결함에 기인한다고 판단된다.

Fig. 9는 SPS 성형체의 XRD 분석 결과로서, 분말의 XRD 피크와 비교하여 커다란 차이가 없으며, 이것으로 보아 열적성형 후에도 비정질 조직을 유지하고 있음을 알 수 있다. 이는 매우 신속한 SPS 공정이 벌크비정질 합금분말의 성형에 매우 적합함을 나타낸다. 그러나, DSC 를 이용한 열적 특성을 검토한 결과 입도에 따른 큰 변화는 없지만, 분말의 경우에 비해  $T_g = 716 \sim 718K$  로 약간 높아졌고,  $T_x = 758 \sim 762K$  로 낮아져서, 결과적으로  $\Delta T$ 와  $\Delta H$ 도 각각 42 ~ 44K 및 55J/g로 낮아졌다. 이와 같은 현상은 열적변형 과정을 통한

구조완화 및 그에 따른 비정질 기지의 불안정성에 기인한다[11].

Fig. 10은 입도에 따른 비정질 합금분말의 압축강도의 변화로서 입도가 감소함에 따라 압축강도가 1.75GPa ~ 1.85GPa로 증가하였고, 밀도 또한 비슷한 증가율을 나타내었다. 경도 또한 699Hv로부터 754Hv로 증가하였는데, 이는 입자가 미세화에 따른 SPS 성형능의 증가에 기인한다고 판단된다.

### 4. 결론

비정질 합금의 산업적 이슈는 비정질 형성능의 향상을 통한 스케일 업(scale-up)에 있으며, 현재 가장 활발히 시도되고 있는 합금설계 외에 비정질 합금의 과냉각액상영역 ( $\Delta T_x$ )에서 존재하는 초소성을 이용한 합금분말 성형기술도 그 대안 중의 하나로 부각되고 있다. 그 일환으로, 가스분무 및 SPS 공정을 이용하여  $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$  벌크비정질 합금분말 및 성형체를 제조하고 그 특성을 검토하였다. SPS 성형체는 주조재 대비 약 98%의 소결밀도를 나타내었으며, 성형 후에도 비정질 조직이 잘 유지되고 있었다. 또한 입도에 따른 미세조직, 열적특성 및 기계적특성 등을 검토한 결과, 분말이 미세할수록 밀도, 경도, 강도가 증가하였다.

**Table 1 Application area of BMG**

1. Machinery/structural materials
2. Magnetic materials
3. Sensor materials
4. Electronic/acoustic materials
5. Damping absorbed materials
6. Optical machinery materials
7. Die casting materials
8. Spring materials
9. Frame materials
10. Sporting goods materials
11. Electrode materials
12. Soldering/joining materials
13. Polishing materials
14. Cutting/tool materials
15. Ornamental materials

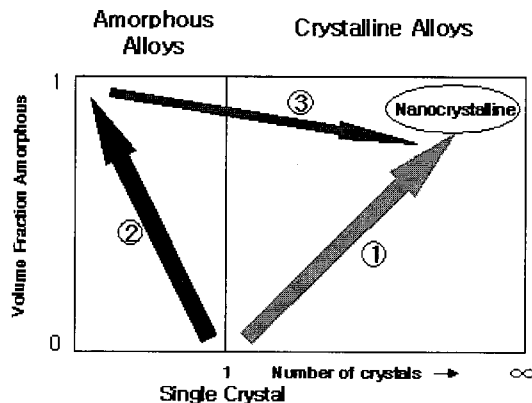
※ Inoue, Functional Materials, June 2002

**Table 2** Materials properties and forming processes of BMG

BMG Alloys	Glass Forming Ability (GFA) & Thermal Stability	Processes	Advantages
<b>Ni-, Cu-, Ti-based</b>	. GFA $\approx$ 5mm . Strength > 2.0GPa . Tg > 550°C (Ni-based) . Tg > 450°C (Cu-based)	. Powder Processing . Sheet forming . micro/nano forming . Coating	. Strength . Corrosion (Hastelloy) . Wear . Superplasticity
<b>Zr-based</b>	. GFA: 25-30mm . Strength: 2.0GPa . Tg : $\sim$ 400°C	. Die casting . Strip casting	. Strength . Elastic limit . Wear (comparable to conventional alloy)
<b>Al-based</b>	. GFA: $\approx$ 300 $\mu$ m . Strength > 1GPa . Elongation > 10%	. Powder extrusion . Near net shape forming	. Strength and ductility . Specific strength and stiffness
<b>Fe-based</b>	. GFA: 5mm $\sim$ 0mm . Strength > 1.5GPa . Elongation > 10% . Low cost	. Powder processing (sheet, strip) . Strip casting	. Strength and ductility . Corrosion (Naval steel) . Ferromagnetic /non-ferromagnetic
<b>BMG based composites</b>	. Reinforcement . In-situ formability . Interface control . Strength > 1.5GPa . Elongation > 30%	. Powder processing . Casting	. Strength and ductility . Stiffness

**Table 3** Thermal behavior of  $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$  BMGs with fabrication processes

$\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$\Delta H$ (J/g)	$\Delta T$ (K)
<b>Powder</b>	712	767	66.5	55
<b>Ribbon</b>	712	769	66.4	57
<b>Thin Plate</b>	714	767	65.1	53
<b>Rod(6mm)</b>	714	765	63.2	51



**Fig. 1** Paradigm for development of ultra-high strength materials

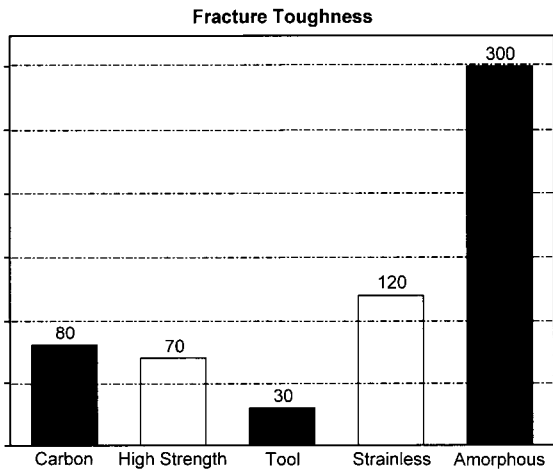
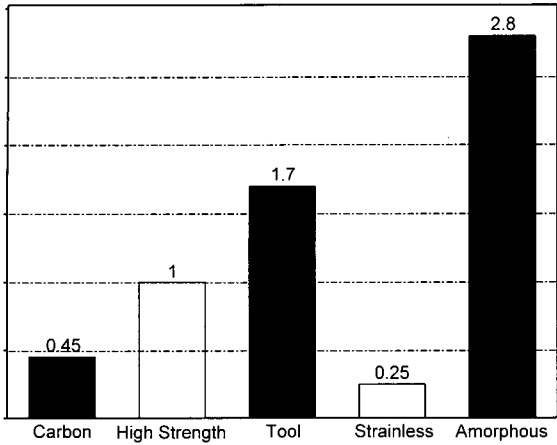


Fig. 2 Comparison of strength and fracture toughness between materials

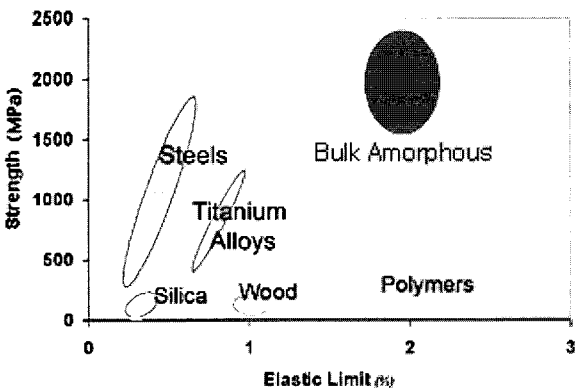


Fig. 3 Comparison of properties of BMG with other industrial materials

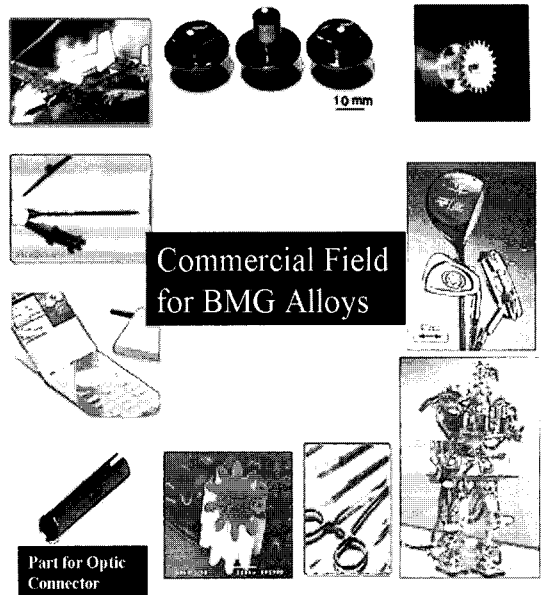


Fig. 4 Commercially applied items of BMG

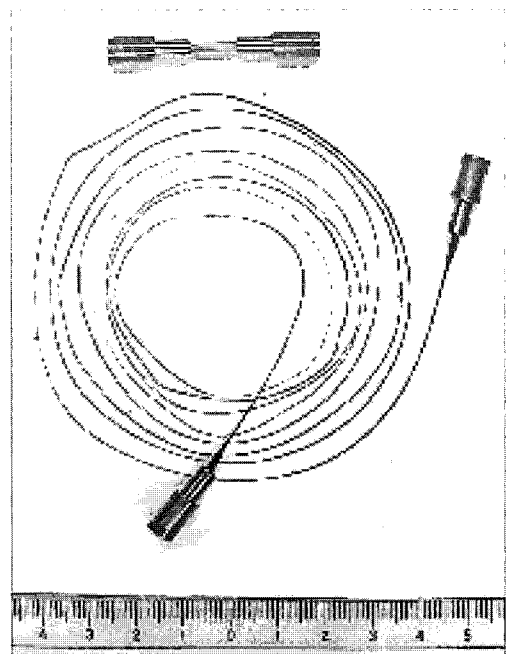


Fig. 5 Superplasticity presented at BMG

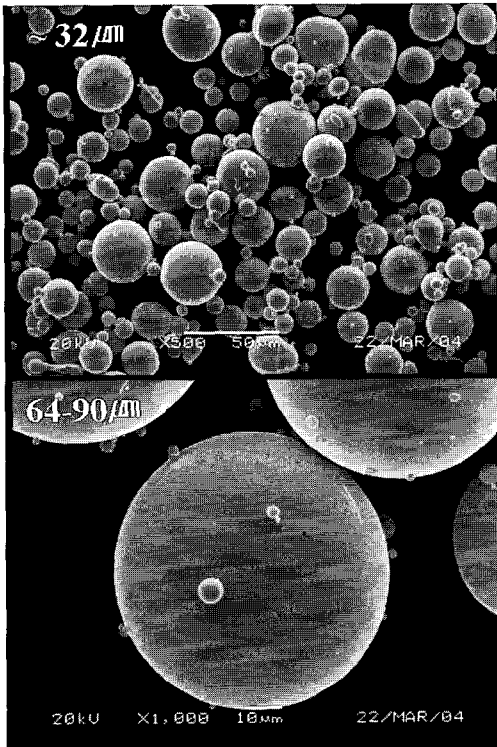


Fig. 6 Morphology of powders as atomized

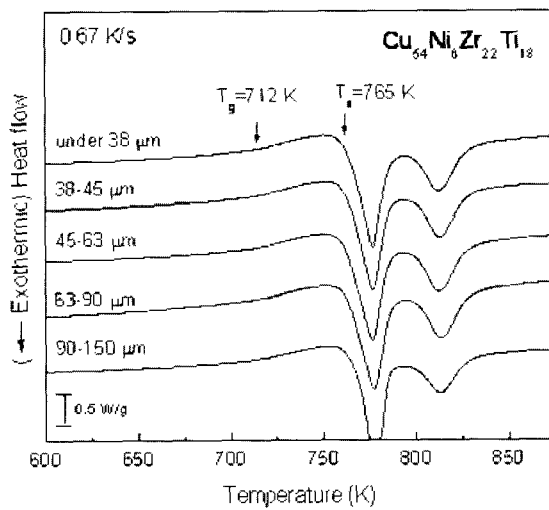


Fig. 7 DSC traces of powders with the powder sizes

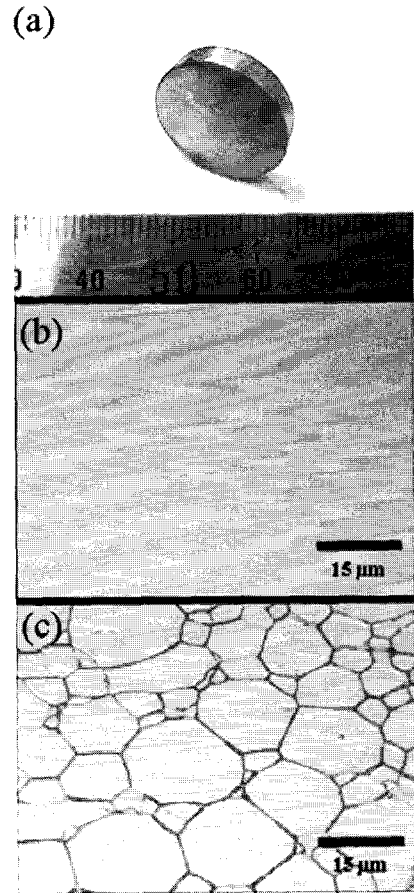


Fig. 8 Shape (a) and micrographs of SPSed bulk before (b) and after (c) the chemical etching

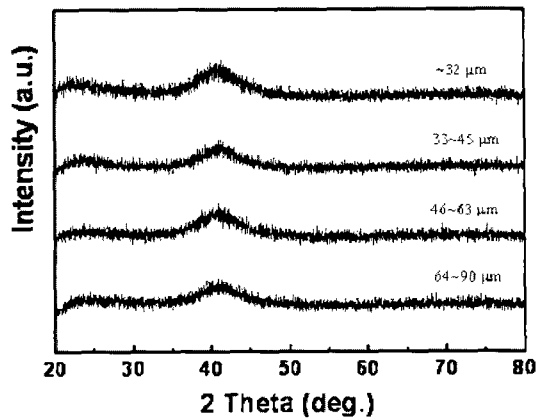


Fig. 9 XRD traces of SPSed samples with the powder sizes

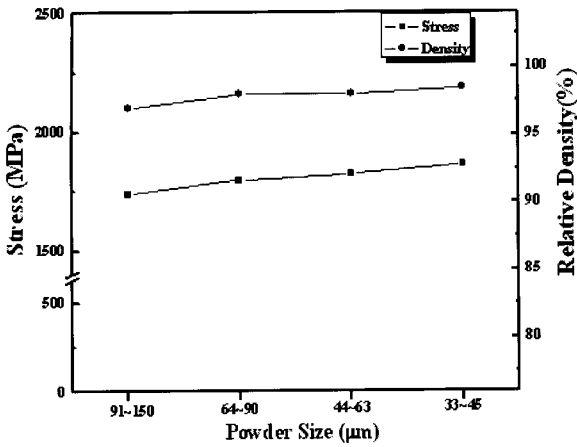


Fig.10 Relative density and compressive strength of SPSed specimen

### 참 고 문 헌

- [1] W. Clement, R.H. Willens, P. Duwez. 1960, Non-Crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys, Nature 187, pp. 869~870.
- [2] S. Kavesh, in: J.J. Gillman, H. L. Leamy (Eds.), Principles of Fabrication, Metallic Glasses, ASM International, Metals Park, OH, 1978 (Chapter 2).
- [3] S. Chen. 1974, Thermodynamic Considerations on the Formation and Stability of Metallic Glasses, Acta Metall. 22, pp. 1505~1511.
- [4] W. H. Kui, A. L. Greer, D. Turnbull. 1984, Formation of Bulk Metallic Glass by Fluxing, Appl. Phys. Lett. 45, pp. 615~616.
- [5] A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama, T. Masumoto, 1992, Mg-Cu-Y Bulk Amorphous Alloys with High Tensile Strength Produced by a High-Pressure Die Casting Method, Mater. Trans. JIM 33, pp. 937~945.
- [6] 배정찬, 김휘준, 이진규, 김택수, 2004, 차세대 신기술개발사업 고성현성 중간재기술개발 보고서, 산업자원부.
- [7] G. Shao, 2003, Thermodynamic and Kinetic Aspects of Intermetallic Amorphous Alloys, Intermetallics, Vol.11, pp. 313~324.
- [8] A. Inoue, 2000, Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys, Acta. Mater, Vol.48, pp. 279~306.
- [9] R. D.Conner, R. B. Dandliker, V. Scruggs, W. L. Johnson, 2000, Dynamic Deformation Behavior of Tungsten-Fiber/ Metallic-Glass Matrix Composites, International J. Impact Eng., Vol.24, pp. 435~444.
- [10] B. Clausen, S.-Y.Lee, E.Ustundag, C.C.Aydiner, R.D. Conner, M.A.M, Bourke, 2003, Compressive Yielding of Tungsten Reinforced Bulk Metallic Glass Composites, Scripta Mater., Vol.49, pp. 123~128.
- [11] D. J. Sordelet, E. Rozhkova, P. Huang, M.C-Dahlborg, 2002, Synthesis of Cu<sub>47</sub>Ti<sub>34</sub>Zr<sub>11</sub>Ni<sub>8</sub> Bulk Metallic Glass by Warm Extrusion of Gas Atomized Powders, J. Mater. Res., Vol.17, pp. 186~198.