

고강도 벌크 비정질 합금

나중현¹ · 김도향[#]

Bulk Metallic Glasses with High Strength

J. H. Na, D. H. Kim

1. 서론

지금까지 많은 과학자들의 연구에 의해 첨단 기술을 얻게 되었고 현대의 많은 사람들은 이런 첨단기술에 혜택을 누리고 있으며 많은 관심을 가지고 있다. 이런 많은 첨단기술 중에 재료 분야는 더 낡은 첨단 기술을 확보하기 위한 가장 기본이며 이것이 선행 되어야 한다. 지금까지 많은 연구들이 응고법의 개선 및 열처리 등등을 통해 결정질 재료의 성질을 개선하였고 또한 이러한 재료의 개선으로 많은 산업에서 활용되고 있다. 하지만 현대 산업은 더 극한의 상황에서도 우수한 성질을 보이는 재료들을 원하고 있으며 이러한 요구에 결정질 재료는 그 한계를 보이고 있다. 그리하여 수 나노에서 수십 나노크기에서 이러한 극한의 조건을 부합하는 재료 개발에 관심을 보이게 되었고 실제로 높은 강도(~2GPa)와 마모 및 부식 저항성이 뛰어나고 특히 넓은 탄성한계 영역(~2%)를 가지는 벌크 비정질 합금이 개발되었다[1]. 즉 원자크기를 제어함으로써 우리가 원하는 상황에 잘 부합하는 재료를 제작할 수 있음이 시사되었다. 실제로 뛰어난 비정질 형성능과 우수한 특성을 보이는 Zr 계 벌크 비정질 합금은 스포츠 용품, 고강도 부품재료 등에 이미 활용되고 있다[2~3].

벌크 비정질 재료는 단순히 재료의 스케일이 기존의 nm 스케일 또는 그 이하로 감소한 것을 의미하는 것이 아니라 재료가 나노 구조화함에 따라 기존의 이론으로 설명되어질 수 없는 새로운 물리적, 화학적, 기계적 특성이 나타나며, 재료

를 벌크화함에 의해 다양한 산업 재료로써 적용이 가능하고 이와 같은 특성들은 현대 산업 사회에서 요구되어지는 소재의 극한적인 특성과 부합함에 의해 산업 적용에의 포텐셜이 매우 큰 새로운 개념의 재료이다.

이러한 벌크 비정질 합금을 이용하면 초고강도의 재료를 얻는 것이 가능할 뿐만 아니라 비강도가 높아짐으로써 경량화를 이룰 수 있고, 균일한 미세조직을 가짐으로써 내식성의 향상, 내마모성의 증가를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 이러한 특성을 가지는 벌크형 나노구조소재의 제조기술은 자동차 및 항공산업, 원자력 분야, 우주항공, 군수산업, 나노소자(MEMS) 등의 관련산업에 미치는 파급효과가 매우 큰 기술이다.

즉 벌크 비정질 합금의 개발을 통해 궁극적으로는 여러 우수한 특성을 적절히 조합함에 의해 요구되는 특성을 만족시킬 수 있는 맞춤형 재료 설계(tailor-made material design)의 개념 실현에 보다 접근할 수 있을 것이다. 이러한 비정질 구조의 우수한 기계적 특성, 자기적 특성, 부식저항성, 초소성 등을 활용한 나노재료의 설계는 기존 소재에서 얻을 수 없는 새로운 특성의 조합을 얻을 수 있으며, 재료 설계에 있어서 새로운 패러다임을 제시한다.

2. 비정질 합금

2.1 비정질 합금의 정의

일반적으로 금속은 상온에서 결정구조를 가지며 미세결정의 집합체라 할 수 있다. 이러한 결정

1. 연세대학교 금속시스템공학과 준결정재료연구단
교신저자: 연세대학교 금속시스템공학과 준결정재료연구단
E-mail: dohkim@yonsei.ac.kr

금속들을 가열하여 액체상태로 만든 후 금속을 $10^5 \sim 10^6 \text{K/sec}$ 이상의 고속으로 급냉을 하면 고체화할 때 원자들이 규칙적인 배열을 하지 못하고 무질서한 배열을 보이게 된다 이러한 상태를 비정질 또는 Amorphous 라 한다.

자세히 말하면 결정이란, Fig. 1과 같이 3차원 공간에서 원자 혹은 원자 모티브가 주기적으로 같은 모양으로 배열을 하고 있는 고체라 할 수 있고, 각 원자는 결정격자 내 하나의 자리를 차지하고 있으며, 결정격자는 장범위 병진 주기성을 가지고 있다. 한편, 액체 재료는 열 진동에 의해 병진 주기성이 결여된 “무질서”한 원자 배열을 갖는다. 그러나, 액체의 “무질서도”는 원자들 간의 접근이 원자 자신의 고유한 직경 이내로는 접근은 불가능하고 여분의 원자를 위한 공간은 존재하지 않는다는 제한을 지니고 있다. 이상의 이유로 인해 액체는 dense random한 구조적 특징을 지니고 있다. 이와 같은 구조의 용융된 금속을 속도론적으로 결정화를 피하면서 고속으로 급냉하여 응고시키면 응고된 금속은 원자가 규칙적으로 배열되는 여유를 갖지 못하고, 액체의 구조를 그대로 갖는 “무질서”한 상태를 갖게 된다.

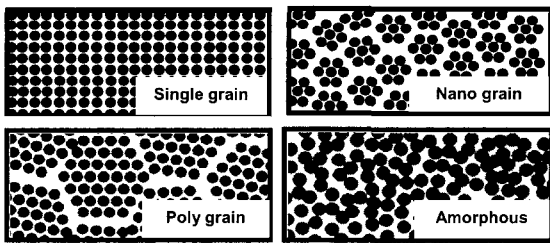


Fig. 1 Schematic diagram of amorphous atomic structure

2.2 비정질 합금의 발전과정

금속 합금에서 비정질상의 형성은 1960년 금속 응고를 통해서 $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ 합금에서 처음 보고되었다 [4]. Cohen과 Turnbull은 Au-Si 합금에서 비정질 형성은 합금 조성이 Si 25% 근처의 깊은 공정 조성 과 관련이 있음을 다음과 같이 설명하였다[5]. 공정 조성 근처에서 액상은 낮은 온도까지 쉽게 냉각이 되면 액상의 점도는 매우 증가하게 되고 따라서 결정상의 생성이 억제되어서 비정질 상이 쉽게 제조 될 수 있다. 이와 같이 금속합금에서 비정질상의 형성이 처음 보고된 후에, 오늘날까지

비정질 합금에 대한 수많은 실험 결과와 비정질 합금의 형성에 대한 이론들이 축적 되어지고 있다. 이러한 연구를 통해서, 비정질 합금들은 결정질 합금과는 다른 새로운 원자 배열을 가진다는 것이 규명되었고, 이러한 특성은 결정질 합금에서는 얻어질 수 없었던 좋은 기계적 성질, 유용한 물리적 성질, 그리고 독특한 화학적 성질들[6~8]을 유발함이 밝혀지게 되었다. 특히, 최근의 연구 결과에 의하면 비정질상의 부분적인 결정화를 통해 비정질 기지에 나노 결정상을 석출시킨 합금들은 완전한 비정질 합금과 결정질 합금에서 얻어질 수 없었던 좋은 기계적 성질[9~10], 연자성 (soft magnetism)[11~12], 강자성(hard magnetism)[13~15], 그리고 우수한 촉매 성질[16]들을 가진다는 것이 또한 밝혀졌다. 이러한 연구에 기초하여 비정질 합금과 나노 결정 합금들은 많은 관심하여 최근까지 연구가 진행되어지고 있다.

하지만 비정질 상을 얻기 위해서는 $10^5 \sim 10^6 \text{K/s}$ 의 빠른 임계 냉각 속도가 얻어져야 한다는 제조상의 어려움 때문에, 비정질 제조에는 melt spinning, splat quenching, liquid atomization 등의 일반적인 급냉 응고법이 사용되었으며, 이러한 이유로 비정질 합금의 제조 형상 및 이용에 대한 한계에 부딪치게 되어 자기 특성이나 저 융점의 특성을 이용하는 특수 용도에서만 활용되었고, 구조용 소재로서 비정질 합금은 커다란 주목을 끌지는 못하였다. 이와 같은 비정질 합금의 한계를 극복하기 위한 많은 시도가 있었고 그 결과, 1990 년대에 이르러 깊은 공정 반응 거동을 보이는 다양한 다성분계 합금에서 합금 구성 성분의 적절한 조성에 의해서 비정질 형성을 위한 임계 냉각속도가 10-100 K/s 로 상당히 느린 비정질 합금이 개발되어 구조용 재료로 사용 가능한 벌크 비정질 합금의 제조가 가능하게 되었다. 일반적으로 커다란 비정질 형성능을 가진 비정질 합금의 형성을 위해선 다음과 같은 세 가지 경험법칙을 만족해야 한다는 것이 알려져 있다[17~21].

- 1) 3 가지 성분이상을 포함하는 다성분계 시스템
- 2) 주요 구성원자들 사이에 12 %이상의 커다란 원자반경에서의 차이
- 3) 구성원자들 사이에 커다란 음의 혼합열

이들 경험 법칙은 비정질 형성능의 향상을 위한 가이드라인을 제시 할 뿐 아직 명확한 이론 및 법칙은 제시되지 못하고 있다. 1990년을 전후하여 개발된 새로운 합금으로는 일본 Tohoku 대

학의Inoue 교수그룹 등에 의해 보고된 Mg-TM-Ln[22~23], Ln-Al-TM[24~25], Zr-Al-TM[26], Hf-Al-TM[27], Ti-Zr-TM[28] 등이 있으며, 이들에 의하여 직경이 10-30mm의 범위를 갖는 벌크 비정질 합금이 실제로 제조되어 졌다. 특히, 1991년 초에 미국 Caltech 대학의Johnson교수그룹에 의해 Zr-Ti-Ni-Cu-Be, Zr-Ti-Ni-Cu와 그 유사계에서 벌크 비정질 합금을 형성하는 합금계가 발견되었으며, 임계 냉각속도가 2K/s보다 작은 비정질 형성능이 매우 큰 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 합금의 경우는 구리 몰드에 직접 용탕을 부어서 액상으로부터 3cm 지름의 봉상형태로 벌크 비정질이 주조될 수 있음이 확인되었다[29].

이후 벌크 비정질화에 대한 연구는 더욱 활발히 진행되어 그 열기가 최근까지 지속되어지고 있으며, Ti-Ni-Cu-Sn-Be-Zr, Ti-Zr-Ni-Cu-Be, Pd-Cu-Ni-P, Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge), Cu-Zr-Al-Y, Ce-Al-Ni-Cu, Ca-Zn-Mg, Co-Ta-Nb-B, Fe-Nb-Si-B, Fe-Cr-Mo-(Y,Ln)-C-B, Ni-Zr-Ti-Si-Sn-Nb 등의 다양한 합금계에서 벌크 비정질화가 가능함이 발견되었다[30~33]. 벌크 비정질 합금에 대한 합금계와 그들 합금의 발견된 시기 및 벌크 비정질을 얻을 수 있는 최대 직경이 Table 1에 요약되어 있다. 이 표를 통해서 Zr-Al-TM 합금은 30 mm, Zr-Ti-TM-Be 합금은 25mm, Pd-Cu-Ni-P 합금에 대해선 40-72 mm, Fe-Cr-Co-Mo-Mn-C-B-Y 합금에 대해서는 12mm의 벌크 비정질화의 최대 직경을 가짐을 알 수 있다.

2.3 벌크 비정질 합금의 제조 및 형성능

벌크 비정질 합금은 크게 두 가지 방법, 응고법(solidification method)과 성형법(consolidation method)에 의해 제조될 수 있다. 응고법에는 수냉법(water quenching method), 구리몰드주조법(copper mold casting), 고압주조법(high pressure die casting), 아크-멜팅법(arc-melting method), 흡입주조법(suction casting), 용탕단조법(squeeze casting) 등이 이 용되어 질 수 있다. 현재까지는 구리몰드 주조법이 가장 보편적으로 사용되는 벌크 비정질 합금 제조방법이다. 또한 고압주조법, 용탕단조법 등에 의해서는 실제 부품 형상(near net shape)의 제품을 제조할 수 있다는 장점이 있다.

이러한 벌크 비정질 합금을 제조, 설계하는 데 있어서 물론 가장 중요한 포인트는 비정질 형성능의 향상이다. 비정질 상태는 열역학적으로 결정화 후의 결정상에 대해 불안정하기 때문에 결정

화 거동을 속도론적으로 최대한 지연시켜야만 금형구조 등의 낮은 응고속도 하에서도 벌크 형태의 비정질 재료가 얻어질 수 있다. 일반적으로 비정질 형성능은 주조하여 얻어지는 비정질합금의 최대 직경으로 나타내며, 이에 영향을 미치는 인자로 다음과 같은 인자가 주어진다.

- 1) Fractional departure of the melting point, T_m^{liq} , from a simple rule of mixture of melting points of the constituent elements, $\Delta T_m^* = (T_m^{mix} - T_m^{liq})/T_m^{mix}$, with $T_m^{mix} = \sum X_i T_m^i$, where X_i and T_m^i are the atomic fraction and melting point of the i th component
- 2) Undercooled liquid region, $T_x = T_x - T_g$, where T_x and T_g are crystallization and glass transition temperature respectively
- 3) Reduced glass transition temperature, $T_{rg} = T_g / T_m^{liq}$

Table 1 New multicomponent alloy systems with large glass-forming ability, calendar years when their alloy systems were found, and the maximum sample thickness for glass formation

I. Nonferrous Metal Base	Years	t_{max}/mm
Mg-Ln-M (Ln=lanthanide metal, M=Ni, Cu or Zn)	1988	6
Ln-Al-TM (TM=VI-VIII transition metal)	1989	10
Ln-Ga-TM	1989	
Zr-Al-TM	1990	30
Zr-Ti-TM-Be	1993	25
Pd-Cu-Ni-P	1996	72
Ti-Ni-Cu-Sn-Be-Zr	2003	7
Ti-Zr-Ni-Cu-Be	2004	12
Cu-Zr-Al-Y	2004	12
Ce-Al-Ni-Cu	2004	10
Ca-Zn-Mg	2004	15
II. Ferrous Group Metal Base	Years	t_{max}/mm
Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge)	1995	3
Co-(Al,Ga)-(P,B,Si)	1996	2
Co-Ta-Nb-B	2003	2
Fe-(Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb)-B	1997	6
Fe-Nb-Si-B	2004	2
Fe-Cr-Mo-(Y,Ln)-C-B	2004	12
Fe-Cr-Co-Mo-Mn-C-B-Y	2004	12
Ni-Zr-Ti-Si-Sn-Nb	2004	5

먼저 1)에서 언급한 비정질 형성능에 영향을 미치는 인자는 Donald 등에 의해서 용점과 관련지어 비정질 형성의 기준을 제시하였는데, 여러 합금의 조사하여 비정질 합금의 경우 0.2이상의 ΔT^* 값을 가진다고 제안하였으며, 큰 값을 가질수록 비정질 형성능이 커진다고 보고하였다. 2)에 주어진 인자는 유리전이 온도(T_g)와 결정화 개시온도(T_x)사이의 온도구간으로 정의된 과냉각 액체 영역($\Delta T_x : T_x - T_g$)이 넓을수록 과냉각 액체가 안정하다는 것을 의미하고 일반적으로 벌크 비정질 합금은 50 K 이상의 커다란 과냉각 액체 영역을 가진다. 그리고 T_{rg} (reduced glass transition temperatures) 은 액상을 응고하여 비정질 상을 형성시키고자 하는 경우, 녹는점(T_m)과 유리전이점(T_g) 사이 구간이 작다는 것을 의미하므로 비정질 형성을 위해서는 필수적인 인자라고 할 수 있다. 1990년대에 새로운 다성분계 벌크 비정질 합금들은 0.6 이상의 커다란 값을 가지며, 가장 큰 합금계에서 T_{rg} 값은 0.73을 보인다고 알려져 있다.

현재까지 알려진 바로는 일반적으로 위의 세가지 파라미터의 값이 커질수록 비정질 형성능이 우수하다고 보고되고 있다. 따라서 비정질 형성능의 증가를 위해서는 위 파라미터의 값이 될 수 있는 한 증가되는 방향으로 합금 설계를 하는 것이 중요하다.

3. 비정질 합금의 특성

3.1 기계적 특성

일반 결정질 합금과 비교하여 볼 때 비정질 합금은 매우 높은 강도 및 경도 값을 보이고 있으며, 일반 결정 합금에서는 얻어질 수 없는 피로 강도, 굽힘 강도, 충격강도 값을 지니고 있다. 또한 벌크 비정질 재료는 우수한 마찰과 마모특성, 초소성 등의 기계적 특성, 자기적 특성, 부식저항 특성 및 수소저장특성, damping capacity 특성 등을 가지고 있다. Fig. 2는 벌크 비정질 Mg-Cu-Y, La-Al-Ni, La-Al-Co-Ni-Cu, Zr-Ti-Al-Ni-Cu, Pd-Cu-Ni-P, Ti-Zr-Ni-Cu-Sn, Fe-Si-B-Nb 합금의 파괴강도(σ_f), 경도(H_v), 탄성율(E)을 Mg-, Fe-, Al-기 등 일반 합금과 비교하고 있다[1]. 그림에서 볼 수 있듯이 벌크 비정질 합금은 조성에 따라 강도는 840-4000 MPa, 탄성율은 47-170GPa의 분포를 보이고 있다. 일반 합금과 비교하여 볼 때 비정질합금은 매우 높은 강도 및 경도 값을 보이고 있으며, 일반 결정

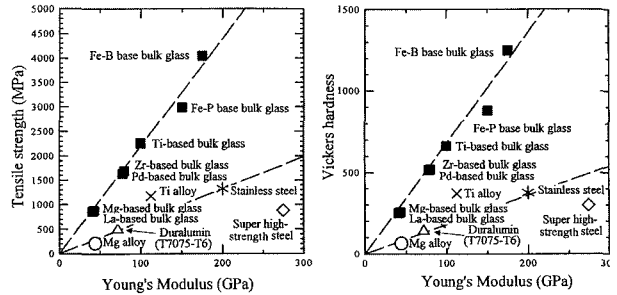


Fig. 2 Relation between Young's modulus and tensile fracture strength or Vickers hardness for typical bulk amorphous alloys. The data of crystalline alloys are also shown for comparison

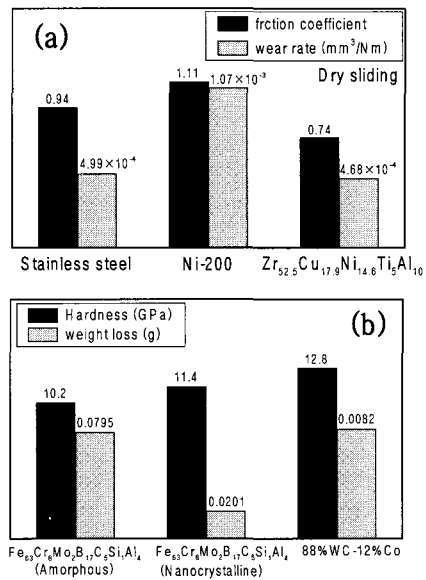


Fig. 3 Friction coefficient and wear rate of bulk amorphous alloys

합금에서는 얻어질 수 없는 피로 강도, 굽힘 강도, 충격강도 값을 나타낸다.

3.2 마찰 및 마모 특성

또한 벌크 비정질 합금은 우수한 내마모성을 가지고 있는데, Fig. 3은 벌크 비정질 합금과 벌크 나노합금에서 마모 특성을 비교하고 있다[34-35]. Fig. 3(a)의 경우 Zr-기 벌크 비정질 합금의 마찰계

수(friction coefficient)와 마모율(wear rate)을 stainless steel 및 Ni-기 합금과 비교하였으며, 기존재료에 비하여 마찰 및 마모 특성이 향상되었음을 볼 수 있다. Fig. 3(b)는 Fe-기 비정질 및 나노결정립 재료의 경도와 중량감소량을 WC-Co 초경합금과 비교하고 있으며, 마모 시험시 중량감소량이 상대적으로 감소하였음을 보여주고 있다. 특히 나노 결정화 되었을 때 중량 감소량이 매우 감소하였음을 보여주고 있다. 벌크 비정질 및 나노재료의 마찰 및 마모 현상은 아직 연구가 미미한 실정으로 향후 많은 연구가 이루어져야 할 분야이다.

3.3 초소성

비정질 합금은 두 가지의 기본적인 변형기구가 있다. 즉, 이는 비정질 합금의 모든 부피요소들이 변형에 기여하는 homogeneous flow 와 매우 적고 얇은 전단면에서 변형이 국부적으로 일어나는 inhomogeneous flow 나눌 수 있다[36]. 비정질 합금에서 homogeneous flow 와 inhomogeneous flow 사이의 본질적인 차이는 비정질 내부의 존재하는 free volume 의 양과 분포와 관련되어 있다.

Homogeneous flow의 변형기구는 매우 작은 stress 와 높은 온도에서 일어난다. 이러한 영역에서의 변형흐름은 Newtonian 점성흐름 (전단 변형율이 전단 응력에 직선적으로 비례하는)과 가깝다고 할 수 있다.

이러한 homogeneous flow를 이용한 벌크 비정질 합금의 중요한 특성이 고변형율 초소성 (high strain-rate superplasticity) 이다. 대부분의 벌크 비정질 합금은 유리전이 온도(T_g)와 결정화 개시온도(T_x)사이의 온도구간으로 정의된 50 K 이상의 매우 넓은 과냉각 액체 영역($\Delta T_x : T_x - T_g$)을 가진다. 이러한 과냉각 액체 영역에서 벌크 비정질은 유리전이 온도 이상에서 매우 낮은 점도를 가진 액체상태와 유사한 구조를 가지기 때문에 Newtonian viscous flow를 통하여 작은 stress를 가해도 쉽게 이차변형이 가능해진다.

Fig. 4는 Pd-Cu-Ni-P 비정질 합금에서 reduced temperature($T_r = T/T_m$) 변화에 따른 점성도(viscosity)의 변화를 보여주고 있다[37]. 비교를 위하여 SiO₂ 비정질상의 점성도 변화도 함께 나타내었다. Pd-기 비정질합금의 점성도는 SiO₂ 비정질상과 비교하여 매우 큰 온도의 의존성을 나타내고 있으며, 이는 SiO₂ 비정질상이 strong-type 비정질로 분류될 수 있는 반면, Pd-기 비정질합금은 fragile-type

비정질로 분류될 수 있음을 의미한다. 매우 큰 온도의존성으로 인하여 과냉각 액체 영역에서 점성도 값은 10⁵-10⁸ Pa.s 정도로 주어진다. 여기서 낮은 점성도 값은 10⁻⁵-10⁻² s의 매우 짧은 구조 완화 시간(structural relaxation time)을 의미하며, 이와 같은 벌크 비정질 합금은 고변형율 초소성 특성을 나타나게 된다. 이와 같이 과냉각 액체 영역에서 점성도의 변화 및 초소성 변형 특성으로 인해 벌크 비정질 합금의 성형이 용이하게 되며, 일반 결정질 합금과 대비하여 최종형상 제품 성형에 있어서 매우 유리한 점이라 할 수 있다. 특히 금속재료의 나노 성형 및 MEMS의 적용을 위해서는 결정립계가 존재하는 일반 결정질 합금보다는 비정질 합금이 최적의 소재로 최근 고려되어지고 있으며, 특히 과냉각 액체 영역에 있어서 낮은 점성도에 의한 Newtonian 점성 거동은 매우 중요한 근거를 제시하여 준다.

Fig. 5는 미국 Caltech 대학의Johnson교수 그룹에 의해 보고된 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 합금을 과냉각 액체 영역 구간의 온도인 653 K에서 1시간 동안 5 MPa의 압력으로 단조한 마이크로 기어의 주사전자현미경 사진(SEM)을 보여주고 있다. 이렇게 과냉각 액체영역에서 낮은 점성도와 커다란 성형성을 이용하여 이용하여 작은 압력으로 비정질의 특성을 유지한 MEMS 부품과 같이 정밀한 near net shape의 제품을 얻을 수 있다.

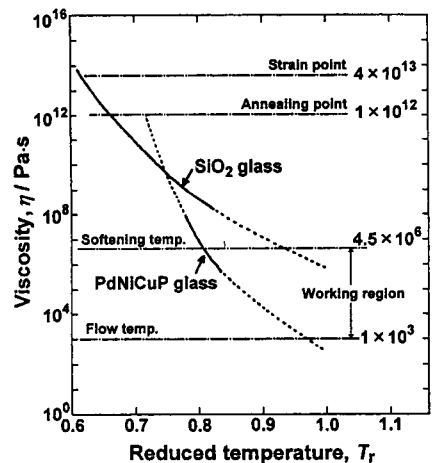


Fig. 4 Temperature dependence of viscosity of the bulk amorphous Pd-Cu-Ni-P alloy. The data of a silica glass are also shown for comparison

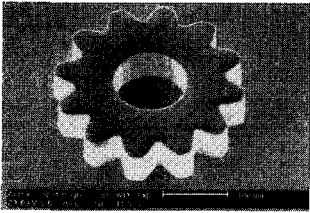


Fig. 5 SEM micrograph of a gear of 200µm thickness forged under a pressure of a 5 MPa at 653 K. The gear is a replica of a structure etched into a Si chip

3.4 복합재의 제조

벌크 비정질 합금은 고강도, 내식성, 내마모성, 우수한 자기적 특성 등 뛰어난 물리적 특성을 가지고 있어 기초과학 및 공학적 측면에서 활발히 연구가 진행되고 있다. 그러나 모든 비정질 합금은 그러한 우수한 특성을 가지고 있음에도 불구하고 변형이 가해졌을 때 국부적인 응력 집중으로 인하여 전단파의 형성과 이들이 시편전체로 순간적으로 전파되어 두드러진 소성변형영역 없이 갑작스런 파괴가 일어나는 단점이 있다. 이러한 소성 변형시 연신율의 결핍은 구조재료로서의 중요한 요소인 인성의 감소를 초래하게 된다. 결국, 이런 단점이 벌크 비정질기의 신뢰성을 떨어뜨리게 되었고, 그리하여 연성 및 인성을 향상시키는 시도로서 벌크 비정질 기지에 결정상이 분산된 벌크 비정질 기지 복합재의 개발이 시작되었다[38].

비정질 기지 복합재에 대한 많은 연구가 진행되면서 비정질기의 조성 및 구조가 기계적 특성에 상당한 영향을 미칠 수 있다는 것을 발견하게 되었다[39~40]. 예를 들면 미세하게 분산된 나노미터 크기의 입자에 의해 강화된 복합재의 경우 상온에서 강도가 증가되고 어떤 경우에 있어서는 압축하중을 가했을 경우 소성변형량이 증가됨을 확인할 수 있다[39]. 이것은 화학적인 단범위 규칙성을 가지는 나노크기의 입자들이 분산됨으로써 비정질 내부의 성분변화가 일어나 잔류 응력이 발생할 수 있고 그로 인하여 전단파의 전파 경로를 변화시켜 기계적 성질의 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다. 또 다른 방법은 벌크 비정질 기지 내에 마이크로미터 크기의 2 상이나 단섬유 등을 분산시킴으로써 분산된 입자들이 전단파의 생성처 역할을 하여 그 수를 증가시키고 전단파들이

전파되는데 있어서 장애물 역할을 하여 그 결과 소성변형에 대한 기계적 특성이 향상될 수 있다. 이 또한, 인장 또는 압축 변형을 가하였을 때 벌크 비정질에 비하여 수%의 연신을 얻을 수 있고 이로 인해 인성이 상당히(수십%) 증가됨을 확인할 수 있다[41~43].

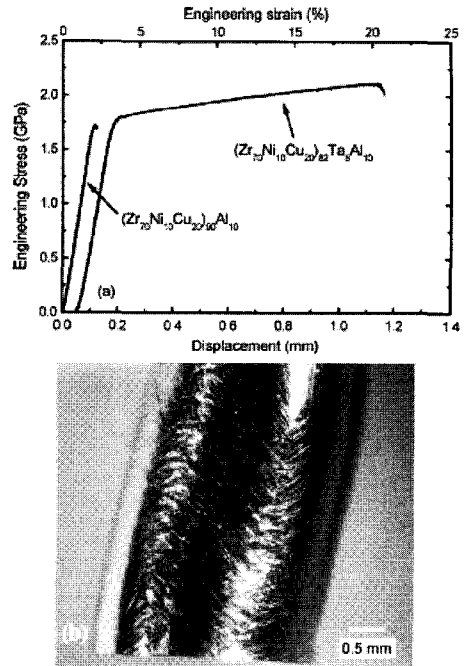


Fig. 6 (a) Compressive stress-strain curves for as-cast $(Zr_{70}Ni_{10}Cu_{20})_{90-x}Ta_xAl_{10}$ ($x=0$ and 8) loaded to failure. At large strains ($>8\%$), there is significant bending of the specimens and the strain measurement becomes unreliable (b) A plastically deformed sample of $(Zr_{70}Ni_{10}Cu_{20})_{82}Ta_8Al_{10}$ unloaded at 19% engineering strain ~prior to failure

Fig. 6은 Zr-Ni-Cu-Al 벌크 비정질 합금에 Ta를 첨가하면 냉각 중에 연성을 가진 결정상이 석출되는데, 이 합금을 상온에서 압축시험시 커다란 소성구간을 보이는 Zr-Ni-Cu-Al-Ta합금계를 보여주고 있다[44]. Fig. 6(a)는 상온에서 압축시험 후 stress-strain 곡선을 보여주고 있다. Zr-Ni-Cu-Al 벌크 비정질 합금은 탄성한이 약 2% 정도이고 최대 압축강도가 1.7GPa이다. 그러나 소성구간없이 급격한 파괴가 일어나는 것을 볼 수 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 Ta를 첨가하면 in-situ로 연

성을 가진 Ta상이 형성되고 이는 최대 파괴강도 또한 증가시키고 소성구간을 20 %정도로 증가시킨다. Fig. 6(b)는 Zr-Ni-Cu-Al-Ta 합금을 압축시험시 파괴가 일어나기 전에 19%의 소성변형이 일어난 후 변형된 샘플을 보여주고 있다. 표면에 많은 전단띠가 형성되고 파괴없이 휘어진 형상을 나타낸다.

결국 비정질 기지 복합재는 전단띠의 거동 조절을 통한 미세 구조를 제어함으로써 비정질의 기계적 성질의 향상을 도모하게 된다. 그러나 비정질 기지 복합재에서 변형이 가해지는 동안 과도한 국부변형을 막고 변형량의 흡수, 분산, 재분배 시키는 거동 및 세부적인 변형기구는 아직까지 명확히 밝혀지지 않는다고 많은 연구가 진행 중이다.

4. 기술동향

미국은 2000년부터 국가적으로 National Nanotechnology Initiative(NNI) 프로그램을 통해 연간 5억불을 나노기술에 투자하고 있으며, 미국방성은 대표적인 벌크형 나노구조재료인 벌크 비정질 재료를 군사적, 상업적으로 이용하기 위해 Structural Amorphous Metals (SAM) Project를 진행 중이다. 다양한 연구개발 지원을 통하여 벌크형 나노구조 소재의 획기적인 특성을 조기 실용화시키기 위하여 집중적으로 지원하고 있다[45].

일본은 세계 최강의 소재강국 지위 고수를 위한 장래의 국가적, 사회적 수용에 대응할 중점적 4개 분야의 하나로 소재 부품분야를 지정, 전략적으로 지원하고 있다. 2002년의 일본과학기술 기본계획으로 신재료 부품소재화 기술의 전략 수립안을 작성하고 진행 중이며, 벌크 비정질 금속 소재의 개발을 포함하여 벌크형 나노구조 소재의 조기실용화를 위해 국가주도의 체계적이고 집중적인 연구지원이 이루어지고 있다.

유럽은 체계적인 국가적 지원은 미미하나, 대학 및 연구소 단위로 진행 중이며, 최근 국가 다자간 공동연구(미국-일본-유럽 컨소시엄을 통한 벌크 비정질 금속 연구 등)를 통한 연구활동이 활발해지고 있다.

이렇게 많은 주목을 받고 있는 이유는 벌크 비정질 금속재료는 결정과 같은 장범위에 걸친 규칙적인 원자배열이나 입계를 갖지 않는 무질서한 조밀 충전구조를 갖는 벌크형태의 비정질 합금의 제조 가능과, 종래의 결정 재료에서는 볼 수 없는

비정질 합금의 획기적인 기계적, 화학적 특성 등에 기인한다. 벌크 비정질 소재의 획기적인 특성을 조기 실용화하기 위해 미국방성 (DARPA)의 SAM Project 를 통해, 캘리포니아 공대, 버지니아 대학, ORNL, 위스콘신 대학, Howmet Corporation, LMT, Boeing Company, 미공군연구소 등을 중심으로 집중적으로 연구가 진행 중이며, 리퀴드메탈 테크놀로지스(LMT)사에선 소형 전자제품의 케이스 등 일부 제품의 상용화가 이미 진행 중이다. 일본의 경우 과학기술성과 경제산업성의 지원을 받아 동북대를 중심으로 이노우에 프로젝트, 수퍼메탈 프로젝트 등을 통하여 벌크 비정질 금속 소재분야의 부품화기술 접목을 통한 조기 실용화를 위해 통합적이고, 체계적인 연구가 진행 중이며, 분야 최고의 전문 산업체들을 위시한 대형 컨소시엄 가동으로 적극적 산업화를 추진 중이다.

국내에서 벌크형 나노 소재재료 기술 관련 연구는 ERC, CRI, 21C 프론티어 사업 및 차세대 신기술 개발 사업 등을 통해 정부의 지원 하에 관련 연구가 진행 중이며, 많은 연구 결과를 내고 있다.

합금 설계 측면에서는 비정질, 결정 등의 미세조직이 적절히 제어된 나노구조재료 개발에 관한 연구가 진행 중이며 최적의 맞춤형 재료설계의 개념구현을 목표로 연구가 진행 중이다. 연구성과로는 Ni 기 벌크 비정질 재료 개발 등이 보고되고 있다. 공정 관련 연구로는 스트립 캐스팅 등 공정 단축, 특성향상, 고정밀화를 위한 혁신적 소재성형 기술개발을 목표로 연구가 진행 중이다. 비정질/나노 분말의 성형을 이용하여 분말성형 정밀부품 개발 등에 관한 연구가 진행 중이며, 비정질상의 나노결정화법을 이용하여 나노 입자 벌크 소재 공정 기술분야에 관한 연구가 진행 중이다. 또한 고기능 구조용 금속소재 및 가공기술 개발을 위하여 벌크 비정질 금속재료 및 벌크 비정질 강화 AI 계 하이브리드 합금 개발 기술과 이를 부품화할 수 있는 가공기술 및 부품화 기술의 개발 등에 관한 연구가 진행 중이다.

5. 결론

21세기 사회에 요구되는 소재는 재료자체의 low cost 확보보다도 직접, 간접적인 총 비용(total cost)이 한층 고려된 성능복합형 소재와 에너지 및 환경과 관련된 국제적인 제약이 증대됨에 따라 환경적인 측면이 고려된 소재의 수요증가가 예상된다.

각종 소재제품의 초소형, 경량화 및 다기능화 추세에 따라, 금속소재의 획기적인 고강도/고기능화에 대한 요구가 증가될 것이다. 벌크 비정질 소재는 초고강도의 재료를 얻는 것이 가능할 뿐만 아니라 비강도가 높아짐으로써 경량화를 이룰 수 있고, 균일한 미세조직을 가짐으로써 내식성의 향상, 그리고 내마모성의 증가를 얻을 수 있는 장점이 있으며, 이러한 특성을 가지는 벌크 비정질 소재의 대량생산기술이 개발되면 레저용품, 수송기계, 해수용장비, 국방소재, MEMS용 소재로 응용이 가능하다. 벌크 비정질 소재가 기존소재에 비해서 가지는 비교우위로 인해 대량생산기술의 개발로 가격경쟁력을 가지게 되면 기존의 재료를 획기적으로 대체하는 것이 가능해 질 것이다. 현재까지는 구조용 벌크 비정질 소재의 시장은 그리 크지 않으나, 향후 현재의 활발한 개발 연구를 기반으로 위에 언급된 여러 산업 분야에 벌크 비정질 소재의 산업적 적용이 예상된다.

참 고 문 헌

- [1] A. Inoue, 2000, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater.*, 48, p.279.
- [2] V. I. P. Vintage Model Amorphous Face Golf Club Catalog, 1998, Dunlop, Tokyo.
- [3] M. Onugi, A. Inoue, T. Yamaguchi, H. Minamiguchi and K. Iwata, 1999, *Materia Japan*, 38, p.251.
- [4] W. Klement, R. H. Willens, P. Duwez, 1960, *Nature*, 187, p.869.
- [5] M. H. Cohen, D. Turnbull, 1961, *Nature* 189, p.869.
- [6] H. A. Davies, L.E. Luborsky, 1983, *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths, London.
- [7] T. Masumoto, 1982, *Materials Science of Amorphous Materials*, Ohmu, Tokyo.
- [8] R. H. H. Libermann, 1993, *Rapidly Solidified Alloys*, Butterworths, New York.
- [9] Y. H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto, 1990, Ultrahigh Tensile Strengths of $Al_{88}Y_2Ni_9M_1$ (M=Mn or Fe) Amorphous Alloys Containing Finely Dispersed fcc-Al Particles, *Mater. Trans. JIM*, 31, p.747.
- [10] H. Chen, Y. He, G. J. Shieft, S. J. Poon, 1991, Mechanical properties of partially crystallized aluminum based metallic glasses *Scripta Met.* 25, p.1421.
- [11] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, 1988, New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure, *J. Appl. Phys.*, 64, p. 6044.
- [12] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino, T. Masumoto, 1990, High Saturation Magnetization and Soft Magnetic Properties of bcc Fe-Zr-B Alloys with Ultrafine Grain Structure, *Mater. Trans. JIM*, 31, p.743.
- [13] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, F.E. Pinkerton, 1984, Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets, *J. Appl. Phys.*, 55, p.2078.
- [14] S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa and, H. Yamauchi, 1986, Magnetization and magnetic anisotropy of $R_2Fe_{14}B$ measured on single crystals, *J. Appl. Phys.*, 59, p. 873.
- [15] A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino, T. Masumoto, 1995, Hard Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-Nd-B Alloys Containing α -Fe and Intergranular Amorphous Phase, *Mater. Trans. JIM*, 36, p. 676.
- [16] A. Yokoyama, H. Komiyama, A. Inoue, T. Masumoto, 1982, *Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, Japan Institute of Metals, Sendai, p. 1415.
- [17] A. Inoue, 1995, High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates, *Mater. Trans. JIM*, 36, p. 866.
- [18] A. Inoue, 1995, *Mater. Sci. Forum*, 179-181, p. 691.
- [19] A. Inoue, 1996, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.* A42, p. 1.
- [20] A. Inoue, 1997, *Proc. Japan Acad.* 73B, p. 19.
- [21] A. Inoue, 1997, Bulk amorphous alloys with soft and hard magnetic properties, *Mater. Sci. Eng.* A226-A228, p. 357.
- [22] A. Inoue, M. Kohinata, A.P. Tsai, T. Masumoto, 1989, Mg-Ni-La Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region, *Mater. Trans. JIM*, 30, p. 378.
- [23] S. G. Kim, A. Inoue, T.Masumoto, 1990, High Mechanical Strengths of Mg-Ni-Y and Mg-Cu-Y Amorphous Alloys with Significant Supercooled Liquid Region, *Mater. Trans. JIM*, 31, p. 929.
- [24] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, 1989, Al-La-Ni

- Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region, *Mater. Trans. JIM*, 30, p. 965.
- [25] A. Inoue, H. Yamaguchi, T. Zhang, T. Masumoto, 1990, Al-La-Cu Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region *Mater. Trans. JIM*, 31, p. 104.
- [26] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, 1993, Glass-forming ability of alloys, *J. Non-Cryst. Solids*, 156-158, p. 473.
- [27] A. Inoue, N. Nishiyama, K. Amiya, T. Zhang, T. Masumoto, 1994, Ti-based amorphous alloys with a wide supercooled liquid region, *Mater. Lett.*, 19, p. 131.
- [28] K. Amiya, N. Nishiyama, A. Inoue, T. Masumoto, 1994, Mechanical strength and thermal stability of Ti-based amorphous alloys with large glass-forming ability, *Mater. Sci. Eng.*, A179-180, p. 692.
- [29] Y. J. Kim, R. Busch, W. L. Johnson, A. J. Rulison, W.L. Rhim, 1994, Metallic glass formation in highly undercooled $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ during containerless electrostatic levitation processing, *Appl. Phys. Lett.*, 65, p. 2136.
- [30] Y. C. Kim, W. T. Kim, D.H. Kim, 2002, Glass Forming Ability and Crystallization Behavior in Amorphous $Ti_{50}Cu_{32-x}Ni_{15}Sn_3Be_x$ ($x=0, 1, 3, 7$) Alloys, *Mater. Trans. JIM*, 43, p. 1243.
- [31] E. S. Park, D.H. Kim, 2004, Formation of Ca-Mg-Zn bulk glassy alloy by casting into cone-shaped copper mold, *J. Mater. Res.*, 19, p. 685.
- [32] J. Y. Lee, D. H. Bae, J. K. Lee, D. H. Kim, 2004, Bulk glass formation in the Ni-Zr-Ti-Nb-Si-Sn alloy system, *J. Mater. Res.*, 19, p. 2221.
- [33] Y. C. Kim, W. T. Kim, D.H. Kim, 2004, A development of Ti-based bulk metallic glass, *Mater. Sci. Eng. A375-A377*, p. 127.
- [34] P. J. Blau, 2001, Friction and wear of a Zr-based amorphous metal alloy under dry and lubricated conditions, *Wear*, 250, p. 431.
- [35] D. J. Branagan, W. D. Swank, D. C. Haggard, J. R. Fincke, 2001, *Metall. Mater. Trans. A*, 32, p. 2615.
- [36] F. Spaepen, 1976, microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses, *Acta Met.* 25, p. 407.
- [37] N. Nishiyama, A. Inoue, 1999, Glass Transition Behavior and Viscous Flow Working of $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ Amorphous Alloy, *Mater. Trans. JIM*, 40, p. 64.
- [38] H. Choi-Yim, W. L. Johnson, 1997, Bulk metallic glass matrix composites, *Appl. Phys. Lett.*, 71, p. 3808.
- [39] C. Fan, C. Li, A. Inoue, 2000, Deformation behavior of Zr-based bulk nanocrystalline amorphous alloys, *Phy. Rev. B.*, 61, p. 3761.
- [40] C. C. Hays, C. P. Kim, W. L. Johnson, 2000, Microstructure Controlled Shear Band Pattern Formation and Enhanced Plasticity of Bulk Metallic Glasses Containing in situ Formed Ductile Phase Dendrite Dispersions, *Phys. Rev. Lett.*, 84, p. 2901.
- [41] M. H. Lee, J. Y. Lee, D. H. Bae, W. T. Kim, D. J. Sordelet, D. H. Kim, 2004, Intermetallics, A development of Ni-based alloys with enhanced plasticity, 12, p. 1133.
- [42] D. H. Bae, M. H. Lee, S. Yi, D. H. Kim, D. J. Sordelet, 2004, Deformation behavior of a $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$ metallic glass matrix composite reinforced by copper synthesized by warm extrusion of powders, *J. Non-Cryst. Solids*, 337, p. 15.
- [43] D. H. Bae, M. H. Lee, D. H. Kim, D. J. Sordelet, 2003, Plasticity in $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$ metallic glass matrix composites containing brass fibers synthesized by warm extrusion of powders, *Appl. Phys. Lett.*, 83, p. 2312.
- [44] C. Fan, R. T. Ott, T. C. Hufnagel, 2002, Metallic glass matrix composite with precipitated ductile reinforcement, *Appl. Phys. Lett.*, 81, p. 1020.
- [45] The Structural Amorphous Metals (SAM) Program, 2000, DARPA, USA.