

벌크비정질합금의 액상 성형성 평가

주혜숙 · 강복현 * · 김기영 *†

연세대학교 대학원 금속공학과
*한국기술교육대학교 신소재공학과

Evaluation on Liquid Formability of Bulk Amorphous Alloys

Hye Sook Joo, Bok Hyun Kang*, and Ki Young Kim*†

Dept. of Materials Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Dept. of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education, Chungnam, 330-708, Korea

Abstract

Liquid formability of bulk amorphous alloys is known to be very poor due to their high viscosity comparing with conventional metallic materials. It is important to have the fabricating technology of bulk amorphous alloys in order to make the components with complicated shape. Liquid formability includes the mold cavity filling ability and the hot tear(crack) resistance during solidification. A mold made of a commercial tool steel for the formability test was designed. Melting was performed by the arc melting furnace with melting capacity of 200 g in an argon atmosphere. Liquid formability and glass forming ability of Cu base and Ni base bulk amorphous alloys were measured and evaluated. Mold filling ability of Ni-Zr-Ti-Si-Sn alloy was better than that of Cu-Ni-Zr-Ti alloy, however the reverse is the hot tear resistance. Bulk amorphous alloy is very susceptible to crack if partial crystallization occurs during solidification. Crack resistance was thought to be closely related with the glass forming ability.

Key words: Bulk metallic glasses, Amorphous alloy, Liquid formability, Crack, Pore.

(Received August 19, 2006 ; Accepted October 15, 2006)

1. 서 론

종래 비정질조직을 얻기 위해서는 $10^4 \sim 10^6$ K/s의 빠른 냉각 속도가 필요하여, 얻어지는 결과물도 얇은 리본, 파우더 등에 제한되어 왔으나, $10^2 \sim 10^3$ K/s의 통상 주조법에서의 냉각속도에서도 비정질을 얻을 수 있는 재료가 개발되면서 비교적 두꺼운 제품의 제조도 가능하게 되었다. Pd-Cu-Ni-P 합금의 경우는 0.1 K/s의 냉각속도에서도 비정질이 얻어졌다고 보고되고 있다[1]. 벌크비정질합금은 세계적으로 매우 활발하게 연구개발되고 있으며, 이미 각종 전자제품의 케이스, 스포츠 용품 등이 제조되는 등 실용화단계에 접어들고 있다[2]. 제조측면에서 벌크비정질합금의 성능은 최대 비정질 형성 두께로 나타내는 것이 일반적으로, 상용화된 재료의 경우는 50 mm를 넘고 있다.

이 합금의 성형방법은 주조, 단조, 압연, 소결 등 다양하나 [3], 그 중에서도 가장 경제적이고 유력한 방법이 주조공법이다. 그러나 이 합금은 핵형성 억제를 위하여 점도가 매우 높고, 응고냉각 시에 결정질이 나타나면 취약해지므로 주조하기에 어려운 점이 있다. 한편 주조는 액상에서 고상으로 상변태를 동반하므로 이에 따른 결함의 발생을 억제하는 것이 매우 중요하다. 액상 성형성은 응고냉각 시의 열간균열에 대한 저항과

주형충전능력으로 생각할 수 있다.

본 연구에서는 액상 성형성을 평가할 수 있는 금형을 설계, 제작한 후 국내에서 개발된 Cu계[4] 및 Ni계 벌크비정질 합금[5]을 대상으로 액상 성형성을 평가하였다.

2. 실험 방법

약 200 g의 시료를 소형아크로에서 Ar 가스 분위기 하에서 용해하여 하부에 놓은 금형에 Fig. 1과 같이 주입하였다. 사용한 재료는 Cu-Ni-Zr-Ti합금 및 Ni-Zr-Ti-Si-Sn 합금(이후 C합금 및 N합금으로 표기한다)으로 화학조성과 유리전이온도, 결정화온도 등은 Table 1과 같다.

시편의 단면은 50×50 mm이고, 두께는 1 mm와 2 mm로 하였다. 용탕은 Fig. 2의 금형에 주입하였는데 주입할 때에는 충전성을 향상시키기 위하여 Fig. 2의 밑부분에 있는 파형 벤트를 이용하여 아랫부분에서 진공으로 흡인하면서 주입하였다. 이 금형에 주입하면 응고 냉각 시에 윗부분의 주입구(Fig. 2의 A)와 아래의 파형벤트부분(Fig. 2의 B)에서 시편의 변위가 구속되므로 위아래방향으로의 시편의 자유수축이 억제되어 열간균열의 발생을 평가할 수 있다. 금형재질은 다이캐스팅 금형재료

†E-mail : simha@kut.ac.kr

Table 1. Transition temperatures of selected bulk amorphous alloys.

Alloy	T _g ,K	T _x ,K	ΔT _x ,K	T _{liq} ,K	T _{sol} ,K	Tr _g ,K
Ni base	821	877	56	1,272	1,213	0.645
Cu base	712	769	57	1,287	1,240	0.56

T_g; glass transition temperature

T_x; crystallization temperature

ΔT_x= T_x-T_g

Tr_g= T_g/T_{liq} ; reduced glass transition temperature

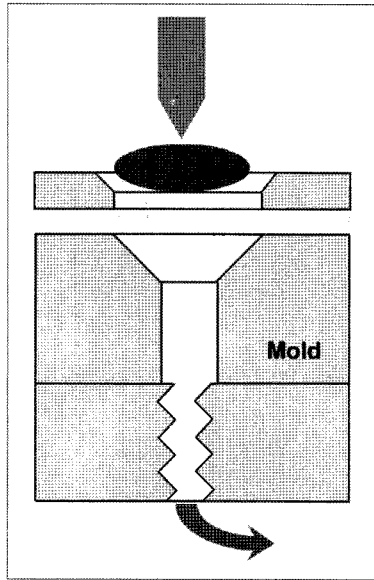
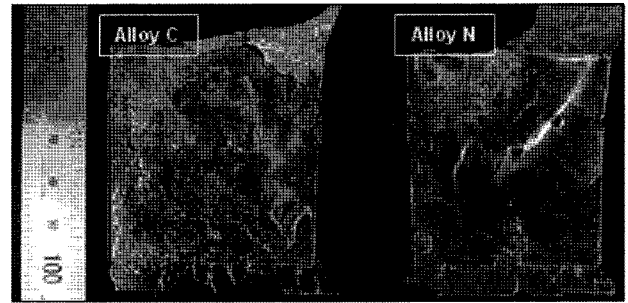
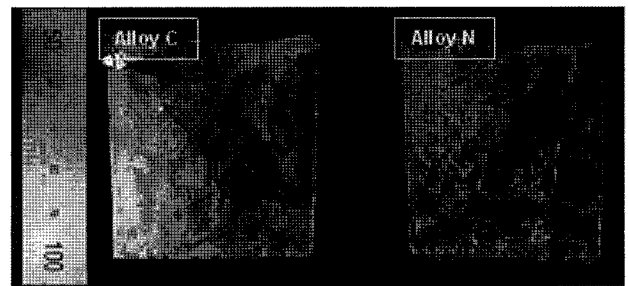


Fig. 1. Arc melting and pouring.



(a)

(b)



(c)

(d)

Fig. 3. External appearances of test specimens for alloys C and N. Thickness: 2mm, mold temperature 298K-(a), (b) and 473K-(c), (d).

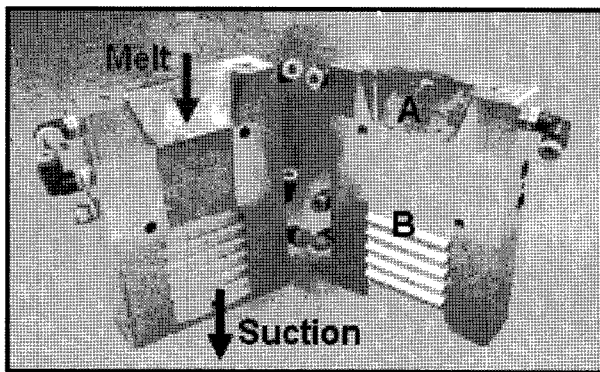


Fig. 2. Test mold.

로 널리 쓰이는 열간공구강(KS STD61)으로 하였고 금형온도는 상온과 473 K로 하였다.

시편의 비정질도는 X선 회절(XRD)를 이용하였고, 내부의 결함은 방사선투과검사를 이용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 주형충전성

Fig. 3은 두께 2mm이고 금형온도가 상온과 473 K일 때의

C 및 N합금 시편의 외관을 나타낸다. 온도에 관계없이 모두 충전이 이루어진 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 두께 1mm이고 금형온도가 상온과 473 K일 때의 C 및 N합금 시편의 외관을 나타낸다. 금형온도가 상온인 경우는 전부 충전이 되지 않으나, N합금시료는 금형온도가 473 K일 때 1mm 두께에서도 모두 충전이 되고 있다.

주형충전율은 충전된 면적과 시편전체의 면적과의 비로부터 구하였는데, 1mm 시편의 경우 금형온도 상온에서 C합금은 23.1%, N합금은 64.8%의 충전율을 나타내었고, 금형온도 473 K에서는 C합금은 23.0%, N합금은 100%의 충전율을 나타내었다. Fig. 5에서 금형온도가 높을수록 종래의 합금에서처럼 벌크비정질합금의 주형충전율이 향상되는 것을, 또한 N합금의 충전성이 C합금보다 우수한 것을 알 수 있다.

3.2 균열 및 기공

Fig. 6은 두께 2mm이고 금형온도가 상온과 473 K일 때의 C 및 N합금 시편의 방사선투과사진을, Fig. 7은 두께 1mm이고 금형온도가 상온과 473 K일 때의 C 및 N합금 시편의 방

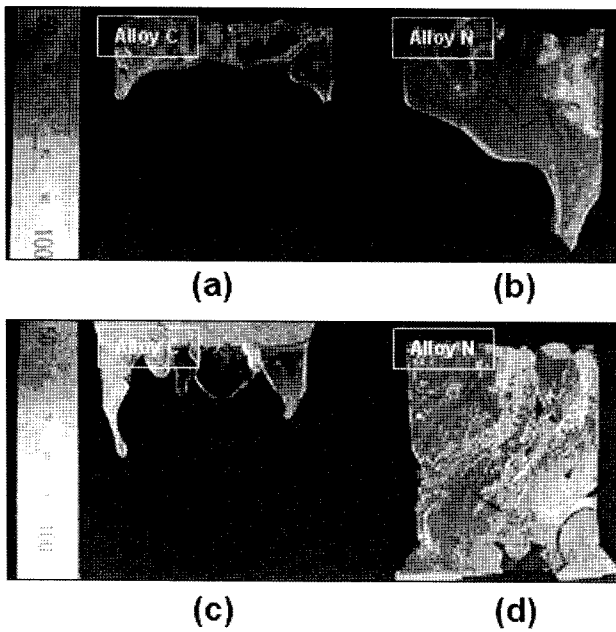


Fig. 4. External appearances of test specimens for alloys C and N. Thickness: 1mm, mold temperature 298K-(a), (b) and 473K-(c), (d).

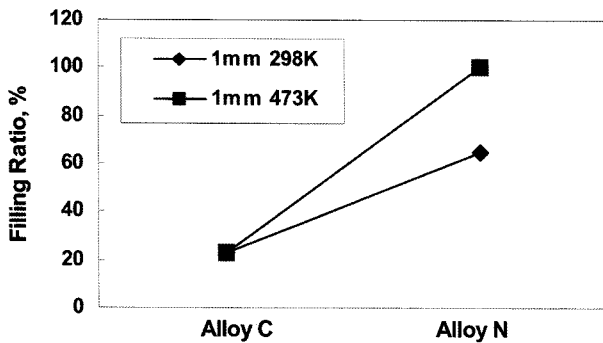


Fig. 5. Mold filling ability which is expressed by the ratio of the filled area versus entire area.

사선투과사진을 나타낸다.

그림을 보면 균열이 매우 많이 발생한 것을 볼 수 있는데, 이것을 정량화하여 Fig. 8에 균열의 길이로 나타내었다. 균열의 길이는 균열 총 길이를 그 시편의 주형 충전율로 나누어서 구한 것인데, 균열의 길이가 길수록 균열에 대한 저항은 작은 것을 나타내며, 주조 난이도가 높다는 것을 뜻한다.

한편 모든 시편에서 두께와 금형온도에 관계없이 매우 많은 기공을 볼 수 있다. 주조품에서 기공은 용탕 중의 가스가 응고 중에 방출되면서 생기거나, 주입 중 용탕의 난류로 인하여 생긴 가스가 밖으로 빠져나오지 못하여서 발생하게 된다. 본 연구에서는 불활성 가스분위기에서 단시간 내에 용해하여서 용탕 중의 가스는 적을 것으로 생각되므로, 금형 주입 중에 발생하여 갇힌 가스에 의하여 생긴 기공이 대부분이라고 생각된다. 주입 중 가스의 탈출경로는 기공의 제거를 위하여 매우 중요한 사항인데, 이는 점도와 밀접한 관련이 있을 것으로 보

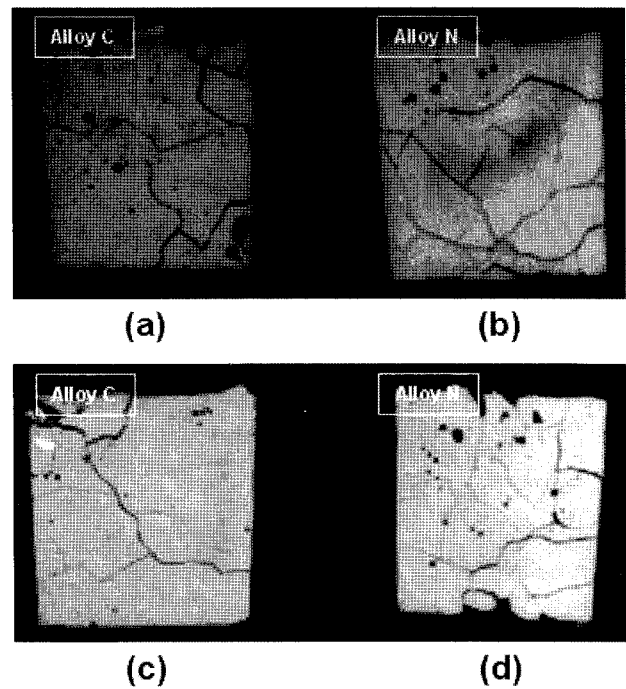


Fig. 6. X-ray radiographs of test specimens for alloys C and N. Thickness: 2 mm, mold temperature 298K-(a), (b) and 473K-(c), (d).

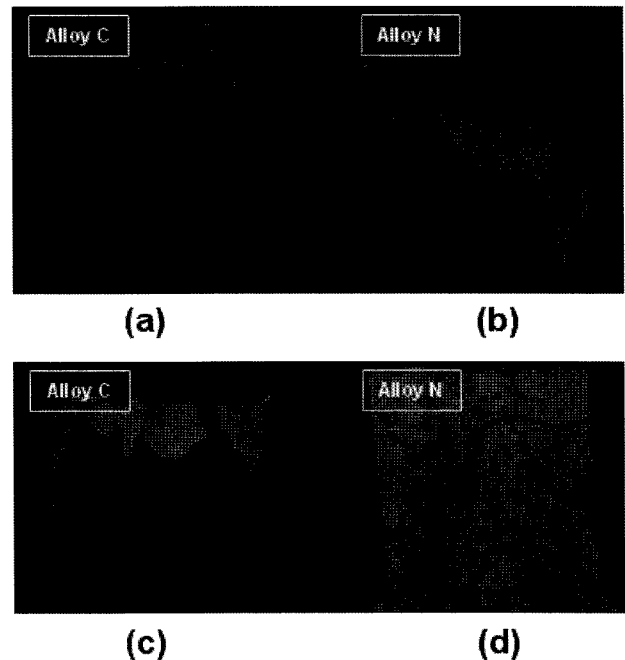


Fig. 7. X-ray radiographs of test specimens for alloys C and N. Thickness: 1 mm, mold temperature 298K-(a), (b) and 473K-(c), (d).

인다. 일반합금의 경우는 점도가 0.01 Pa·s에서 1 Pa·s의 범위에 있으나, 벌크비정질합금의 경우는 점도가 이 보다 훨씬 높아서 2 Pa·s에서 10 Pa·s의 범위에 있다고 보고되고 있다[5].

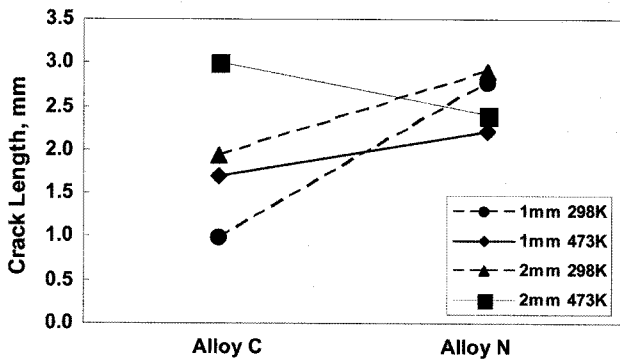


Fig. 8. Crack length in the specimens.

본 연구의 시편에서 기공이 많은 것은 용탕의 점도가 높고 응고시간이 짧아서 가스가 탈출할 시간적 여유가 없었기 때문으로 보인다. 또한 점도가 높으므로 기공도 통상의 주조품에서의 기공과는 다르게 대부분 구형에 가까운 형태로 발생한 것을 알 수 있다.

3.3 비정질도

비정질도는 XRD와 DSC로 주로 평가하는데 Fig. 9는 두께

1 mm, 금형온도 상온과 473 K일 때의 C합금과 N합금 시편의 XRD결과를, Fig. 10은 두께 2 mm, 금형온도 상온과 473 K일 때의 C합금과 N합금 시편의 XRD결과를 나타낸 것이다.

그림을 보면 결정질피크가 모든 시편에서 나타나고 있는데 1 mm 시편의 경우 C합금이 N합금보다 비정질도가 높게 나타나고 있으나, 2 mm 시편의 경우는 두 합금이 거의 비슷한 양상을 나타내고 있다. 벌크비정질합금의 제조측면에서의 성능은 최대 비정질 형성 두께로 나타내는 것이 일반적인데, C합금은 약 6 mm, N합금은 4 mm 정도이다. 비정질합금의 사용용도가 휴대폰 케이스 및 힌지 등 강도가 요구되는 전자기기의 부품임을 고려하면 최대비정질형성두께가 이보다 두꺼워야 할 것으로 보이며, 상용화를 위해서는 액상 성형성과 비정질형성능을 모두 만족시켜야 하는데, 본 연구의 대상인 N합금은 주형충전성은 좋으나, 비정질형성능이 떨어져서 균열에 대한 저항이 작고, C합금은 N합금보다는 주형충전성은 떨어지나, 비정질형성능이 좋아서 내균열성은 좋게 나타났다. 실제 상용화가 이루어진 합금의 최대 비정질 형성두께가 50 mm 이상이고, 주조법으로 제조한다면 고압다이캐스팅법이 유력한데, 고압으로 주입하여 주형충전에는 큰 문제는 없을 것으로 보이므로 벌크비정질합금의 주조 시에는 주형충전성보다는 내균열성이 더 중요할 것으로 보인다.

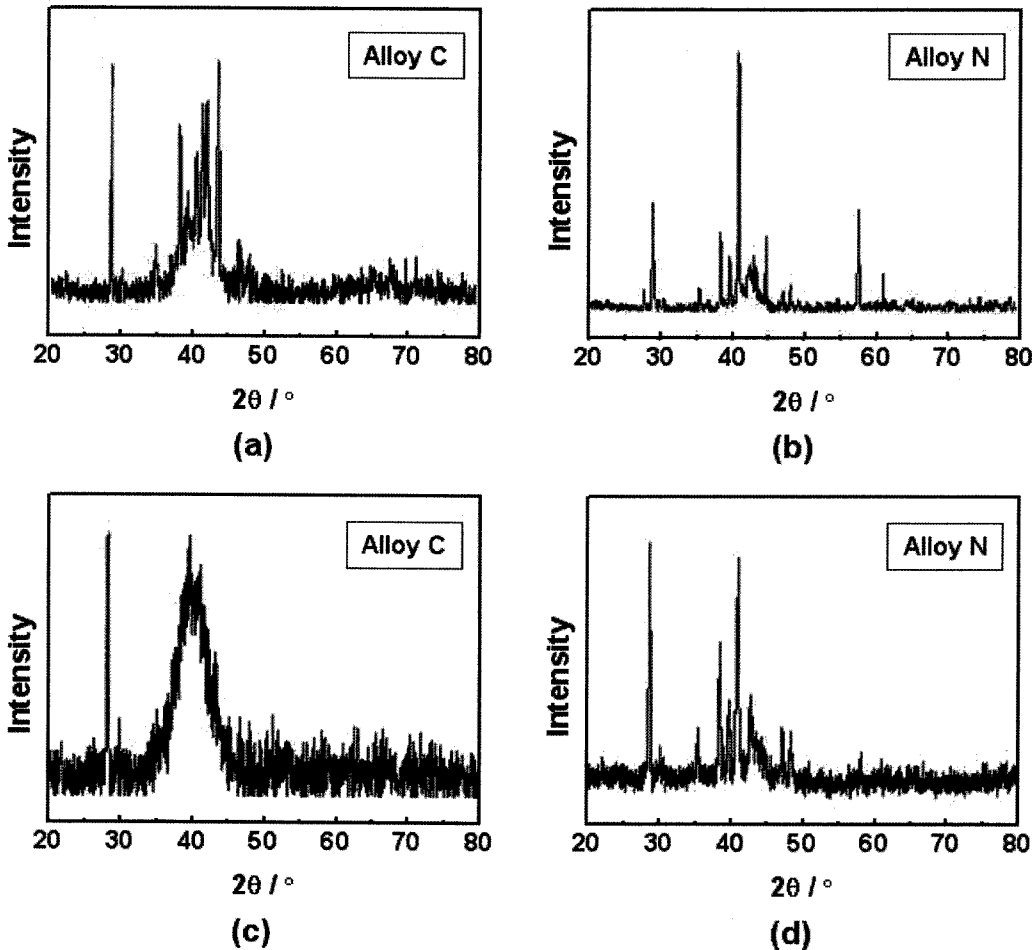


Fig. 9. XRD results of test specimens for alloys C and N. Thickness: 1mm, mold temperature 298K-(a), (b) and 473 K-(c), (d).

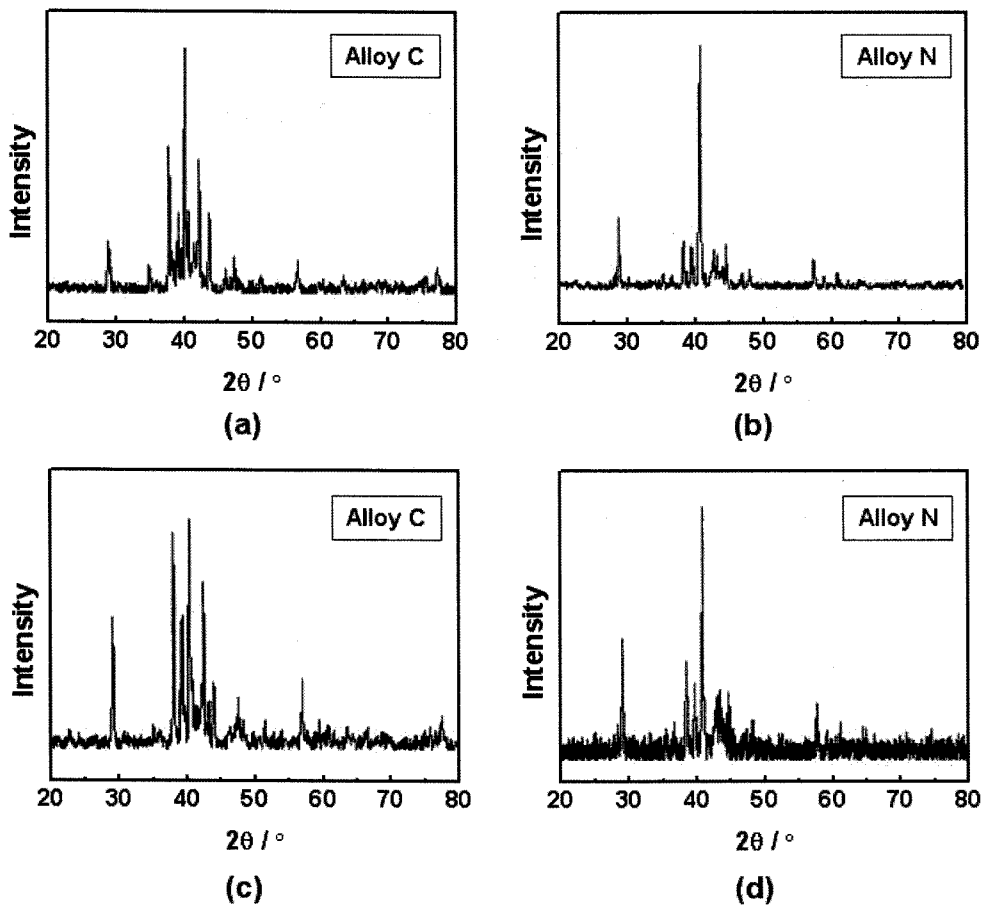


Fig. 10. XRD results of test specimens for alloys C and N. Thickness: 2 mm, mold temperature 298K-(a), (b) and 473K-(c), (d).

4. 결 론

액상 성형성은 주형충전성 및 내균열성으로 나누어 생각할 수 있는데, Cu-Ni-Zr-Ti 및 Ni-Zr-Ti-Si-Sn 벌크비정질합금을 대상으로 실험한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 종래의 합금에서처럼 벌크비정질합금도 금형온도가 높을수록 주형충전성은 좋아졌는데, Ni-Zr-Ti-Si-Sn합금이 Cu-Ni-Zr-Ti합금보다 주형충전성은 좋은 것으로 나타났다.
2. 두 합금 모두 균열이 많이 발생하였는데, 두께가 두꺼울수록 금형온도가 높을수록 발생이 심하였고, Cu-Ni-Zr-Ti합금이 약간 좋은 내균열성을 나타내었다. 내균열성은 비정질 형성단계와 관련이 큰 것으로 보인다.
3. 모든 시편에서 기공이 발생하였고, 기공의 형상은 구형이 많았는데 이는 벌크비정질합금의 점도가 높기 때문으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 차세대신기술개발사업의 지원으로 얻어

진 결과임.

참 고 문 헌

- [1] A. Inoue : Acta Materialia, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", 48 (2000) 279-306.
- [2] W. L. Johnson : MRS Bulletin, "Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and Technology", 10 (1999) 47-56.
- [3] Y. Yokoyama et al : Trans. JIM, "Electron beam welding of $Zr_{50}Cu_{30}Ni_{10}Al_{10}$ Bulk glassy alloys", 43 (2002) 2509-2515.
- [4] H. J. Kim et al : Intermetallics, "Cu-based bulk amorphous alloys prepared by consolidation of amorphous powders in the supercooled liquid region", 12 (2004) 1109-1113.
- [5] J. K. Lee : PhD Thesis, "Bulk Glass Formation and Crystallization Behavior in Ni-and Zr-based alloys", Yonsei Univ. (2003).
- [6] R. Busch et al : Acta Materialia, "Viscosity of the supercooled liquid and relaxation at the glass transition of the ZrTiCuNiBe bulk metallic glass forming alloy", 46 (2000) 4725-4732.