
 논문

Zr 기지 비정질 합금 스크랩의 비정질 형성능 및 기계적 성질에 미치는 산소함량의 영향

김성규 · 이병철 * · 박홍일 **†

부경대학교 신소재시스템공학과, *㈜지에이엠, ** (주)일광주공

The Effect of Oxygen Content on the Glass Forming Ability and Mechanical Properties of the Zr-based Amorphous Alloy Return Scrap

Sung-Gyoo Kim, Byung-Chul Lee* and Heung-Il Park**†

Department of Materials System Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

*GAM, Ltd., Gyeonggi-do 18525, Korea

**Il Kwang Metal Works Co., Ltd, Busan 46752, Korea

Abstract

Commercial Zr-based amorphous alloy was recycled and oxygen was introduced during the recycling process. The oxygen content can have a great effect on the glass forming ability and the mechanical properties of the alloy. Therefore, it was closely examined. The initial oxygen content in the raw material was 1,244 ppm. It was increased to 3,789 ppm in the alloy after ten recycling processes. As the recycling processes were repeated, the oxygen content increased. Specifically, after four recycling processes, it increased sharply as compared to that after three recycling processes. After ten recycling processes, the glass transition temperature (T_g) increased from 613 K to 634 K and the crystallization temperature (T_x) increased from 696 K to 706 K. On the other hand, the super-cooled liquid region ($\Delta T = T_x - T_g$) decreased slightly from 83 K to 72 K while the reduced glass transition temperature ($T_{rg} = T_g/T_m$) was 0.63, remaining constant even when the oxygen content was increased. These results indicated that the increased oxygen content deteriorated the glass forming ability. The bending strength as determined in a three-point bending test showed a sharp decrease from 3,055 to 2,062 MPa as the oxygen content was increased from 1,244 ppm to 3,789 ppm; the extension was also decreased from 3.02 to 1.74 mm. These findings meant that the alloy became brittle.

Key words: Zr-based amorphous alloy, Recycling, Oxygen content, Glass forming ability, Mechanical properties

1. 서 론

1960년 급속응고법에 의하여 Au-Si계 비정질 합금이 발견된 이래, 지금까지 수많은 연구에 의해 Zr, Ti, Mg 및 Ti계 등의 합금계에서 비정질 벌크 합금이 개발되었고, 최근에는 Fe계에서도 비정질 벌크 합금이 개발되기에 이르렀다[1-7].

특히 1990년대 CALTECH의 Johnson 등에 의해 개발된 Zr-Ti-Cu-Ni-Be계 비정질 벌크 합금은 지금까지 발견된 일반적인 비정질 합금의 임계냉각속도보다 느린 1 K/s의 냉각속도

에서도 비정질 벌크 합금의 제조가 가능하기 때문에 휴대폰 부품, 의료기 부품 및 게임기 케이스 등 산업용으로 활용할 수 있게 되었다.

한편 비정질 합금의 실용화를 위하여 반드시 극복하여야 할 과제는 우수한 품질의 비정질 합금을 염가로 제조하는 것이다. 이를 위한 경제적인 방안은 고순도 원재료 스크랩과 회수반재(return scrap)의 재활용이다. 그러나 이들 스크랩과 회수반재의 재활용량이 많아질수록 원자재 가격은 절감될 수 있으나, 원재료의 스크랩과 회수반재의 재용해 횟수가 증가함

Received: Apr. 23, 2015 ; Revised: Jun. 1, 2015 ; Accepted: Jul. 15, 2015
 †Corresponding author: Heung-Il Park (Il Kwang Metal Works Co., Ltd)
 Tel: +82-51-629-6375, Fax: +82-51-625-7048
 E-mail: castpark@pknu.ac.kr

Journal of Korea Foundry Society
 2015. Vol. 35 No. 4, pp. 075-079
<http://dx.doi.org/10.7777/jkfs.2015.35.4.075>
 pISSN 1598-706X / eISSN 2288-8381

© Korea Foundry Society, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

에 따라 개재물의 함량이 증가하고 순도 저하에 의한 비정질 형성능이 악화될 우려가 매우 높다.

따라서 본 연구에서는 고주파 유도 용해로에서 고순도의 원재료를 용해하여 Zr기 비정질 벌크 합금을 제조할 경우, 스크랩의 재용해 과정에서 증가하는 비정질 합금 중의 산소 함량이 비정질 형성능에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 산소 분석기로 산소함량을 측정하였고 X-선 회절시험을 하였으며, 비정질 합금의 글래스 천이온도(Tg)와 결정화 온도(Tx)는 DSC를, 비정질 합금의 용점(Tm)은 DTA를 이용하여 측정하였으며, 3점 굽힘 시험에 의하여 기계적 특성도 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 Zr, Ti, Ni 및 Cu는 순도 99.9%에서 99.99%이며, Be은 NiCuBe 모합금을 제조하여 각각 목표하는 성분조성에 알맞게 평량하여 진공 유도 용해로(1.3×10^{-1} Pa)에서 고순도 Ar 가스(99.99%)를 주입하여 용해하였다. 목표조성의 용탕을 waffle type의 금형에 주입하여 비정질 합금 시편을 제조하였다.

Table 1은 본 연구에 사용된 비정질 모합금 시편의 화학 조성을 나타내며, Fig. 1은 waffle type의 금형의 형상 치수와 실제 금형의 사진을 보여 준다.

모합금 시편을 채취하고 남은 비정질 합금 스크랩을 평량하고 초음파 세척하여 모합금 용해와 동일한 용해 조건에서 재용해하고 수직 진공 다이캐스팅으로 주조공정 시편을 제조하였다. 각각의 시편은 재용해 횟수를 달리하여 제조하였으며, Fig. 2는 재용해 합금의 시편 제조 공정을 보여 준다. Fig. 3는 진공 다이캐스팅의 외관과 진공 다이캐스팅으로 제조된 시편의 형상을 보여 준다.

진공유도용해로에서 제조된 합금과 진공 다이캐스팅으로 제

Table 1. Chemical compositions of prepared specimen.

Element	Zr	Ti	Cu	Ni	Be
wt. %	62.60	11.01	13.23	9.78	3.38
at. %	41.19	13.80	12.50	10.00	22.51

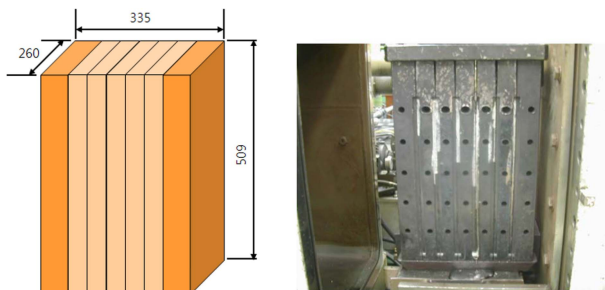


Fig. 1. Configuration and photograph of the waffle type die.

조된 시편을 각각 0.1 g씩 평량한 후 재용해 횟수에 따른 산소함량의 변화를 산소분석기로 분석하였다.

재용해 시편에서 관찰된 석출물의 상분석은 미세 X-선 회절 분석기를 이용하여 조사하였다. 본 실험의 미세 X-선 회절 분석은 Cu K α 선을 사용하였고, 전압과 전류는 각각 40 kV 및 30 mA의 조건으로 분석하였다. 미세 X-선 회절 스펙트럼은 연속 주사의 방법으로 20°~80°의 주사 범위에서 5°/min의 속도로 분석하였다.

산소함량에 따른 글래스 천이온도(Tg)와 결정화 온도(Tx)의 변화를 측정하기 위하여 DSC를 이용하여 0.33 K/s의 승온속도로 측정하였고, 용점(Tm)의 변화는 DTA를 이용하여 0.16 K/s의 승온속도로 측정하였다.

Instron 타입의 압축시험기에서 3점 굽힘 시험을 하였다. 이 때 고정축 사이의 거리는 30 mm이며, 동축의 cross head speed를 0.05 mm/sec의 속도로 시편에 하중을 가하였다. 시편이 파괴될 때까지 하중을 가하였으며, 파단면은 주사전자현미경으로 관찰하였다.

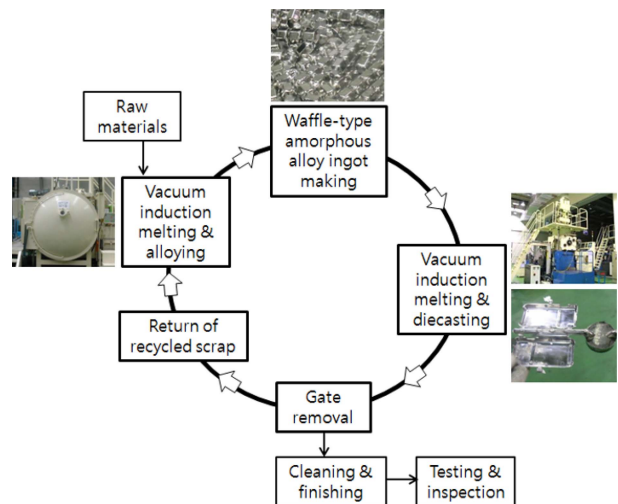


Fig. 2. Schematic illustration of specimen preparation processes.



Fig. 3. Photographs of vacuum die casting machine and prepared specimen.

3. 실험 결과 및 고찰

재용해 비정질 벌크 합금의 산소함량은 모합금 용해공정과 주조공정에서 제조된 각각의 시편으로 분석하였다.

Fig. 4는 모합금 용해공정에서 제조된 시편의 산소 분석 결과를 나타낸다. 원재료를 사용한 합금의 산소함량은 980 ppm, 1회 재용해한 합금인 RC1A는 1,085 ppm, 2회 재용해한 합금인 RC2A는 1,271 ppm, 3회 재용해한 합금인 RC3A는 1,639 ppm 그리고 4회 재용해한 합금인 RC4A는 2,170 ppm이었다. 마지막 합금인 RCTA는 재용해 횟수가 10회인 합금으로 산소함량은 3,262 ppm이었다. 합금 공정에서 재용해 횟수가 증가할수록 점진적으로 산소함량이 증가하고 있으며, 4회 재용해한 합금은 3회 재용해한 합금에 비해 급

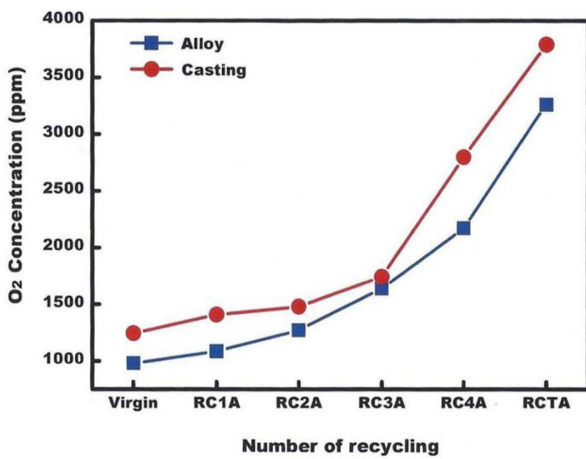


Fig. 4. Oxygen concentration of recycled materials in alloy and casting processes with various oxygen content.

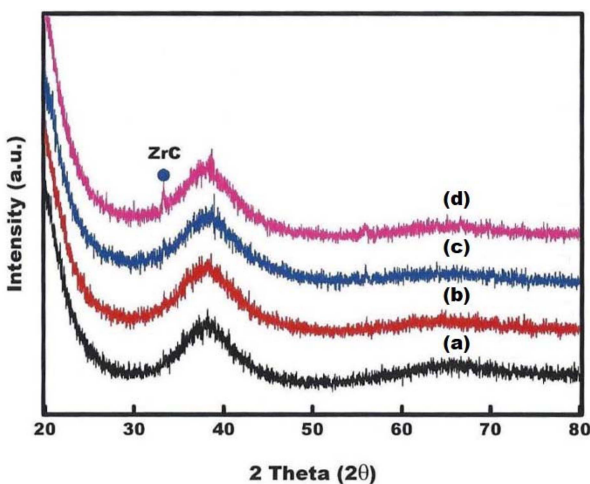


Fig. 5. XRD patterns of recycled amorphous alloys with various oxygen content; (a) 1,244 ppm, (b) 1,743 ppm, (c) 2,799 ppm and (d) 3,789 ppm.

격하게 증가하였다.

주조공정으로 제조한 합금의 산소함량은 1,244 ppm, RC1A는 1,408 ppm, RC2A는 1,478 ppm, RC3A는 1,743 ppm, RC4A는 2,799 ppm 그리고 RCTA는 3,789 ppm이었다. 주조공정에서의 산소함량도 재용해 횟수가 증가할수록 점차 증가하였고, 4회 재용해한 합금은 3회 재용해한 합금에 비해 급격하게 증가하였으며, 이러한 산소함량의 증가 추이는 모합금 용해공정과 동일한 경향을 보였다.

주조공정에서의 1회 재용해한 합금과 2회 재용해한 합금의 산소함량은 각각 1,408 ppm 및 1,478 ppm으로 비슷한 값을 나타내고 있으며, 원재료의 산소함량인 1,244 ppm과 큰 차이를 보이지 않기 때문에 이 후의 실험은 1회와 2회 재용해한 시편은 제외하였고, 주조공정의 합금으로 실험을 진행하였다.

Fig. 5는 재용해한 합금의 산소함량의 증가에 따른 XRD 분석 결과이다. 산소함량이 1,244 ppm, 1,743 ppm 및 2,799 ppm의 XRD분석 결과는 비정질단상임을 확인할 수 있으며, 산소함량이 3,789 ppm인 합금은 비정질상에 미량의 ZrC가 혼합되어 있음을 알 수 있다. 이 ZrC는 합금공정과 주조공정에서 그래파이트 도가니를 사용하기 때문에 재용해 횟수가 증가하면서 도가니의 C성분이 합금의 주성분인 Zr과 일부 반응하여 생긴 것으로 판단된다.

Fig. 6는 재용해한 합금의 산소함량의 증가에 따른 DSC곡선을 나타낸다. 산소함량이 1,244 ppm인 합금의 T_g , T_x 및 $\Delta T (= T_x - T_g)$ 는 각각 613 K, 696 K 및 83 K, 산소함량이 1,743 ppm인 합금은 615 K, 698 K 및 83 K, 산소함량이 2,799 ppm인 합금은 622 K, 702 K 및 80 K 그리고 산소함량이 3,789 ppm인 합금은 634 K, 706 K 및 72 K로, 산소함량이 증가함에 따라 T_g 와 T_x 는 상승하고 있으며, ΔT 는

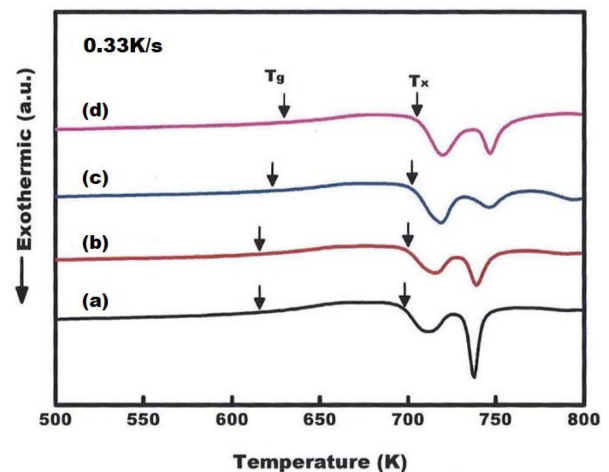


Fig. 6. DSC curves of recycled amorphous alloys with various oxygen content; (a) 1,244 ppm, (b) 1,743 ppm, (c) 2,799 ppm and (d) 3,789 ppm.

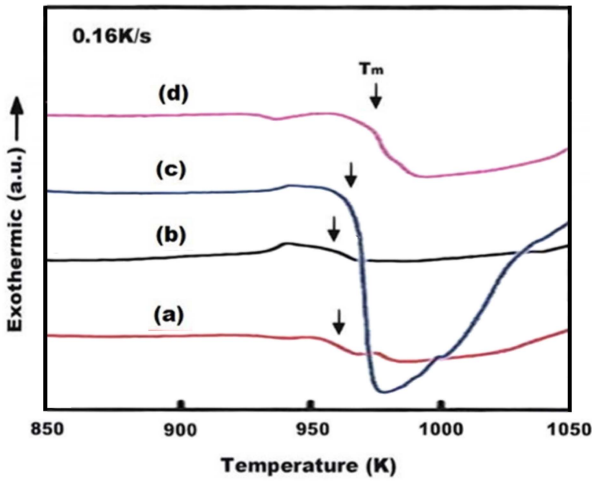


Fig. 7. DTA curves of recycled amorphous alloys with various oxygen content; (a) 1,244 ppm, (b) 1,743 ppm, (c) 2,799 ppm and (d) 3,789 ppm.

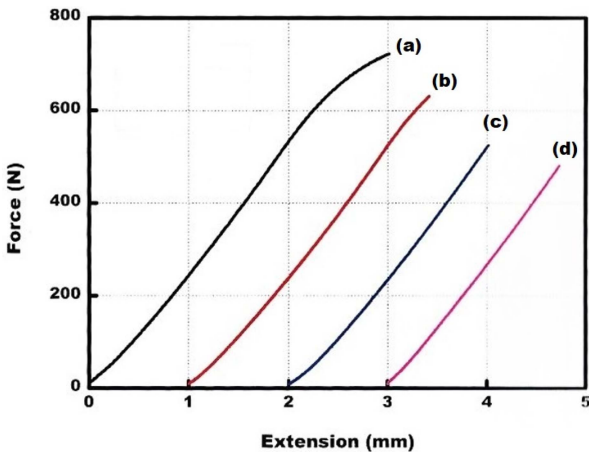


Fig. 8. Force-extension diagrams of recycled amorphous alloys with various oxygen content; (a) 1,244 ppm, (b) 1,743 ppm, (c) 2,799 ppm and (d) 3,789 ppm.

조금씩 감소하였다.

Fig. 7은 재용해한 합금의 산소함량의 증가에 따른 DTA곡선을 나타낸다. 산소함량이 1,244 ppm인 합금의 T_m 은 967 K, 산소함량이 1,743 ppm인 합금은 975 K, 산소함량이 2,799 ppm인 합금은 980 K 그리고 산소함량이 3,789 ppm인 합금은 991 K로, 산소함량이 증가함에 따라 용점이 조금씩 상승하였으며, 비정질 형성능을 평가하는 지표의 하나인 환산 글래스화 온도 $Trg(= T_g/T_m)$ 는 산소함량에 관계없이 약 0.63의 높은 값을 보였다.

Fig. 8은 재용해한 합금의 3점 굽힘시험에 따른 Force-Extension 그래프를, Fig. 9와 Fig. 10은 각각 재용해한 합금의 산소함량의 증가에 따른 3점 굽힘 강도 및 extension

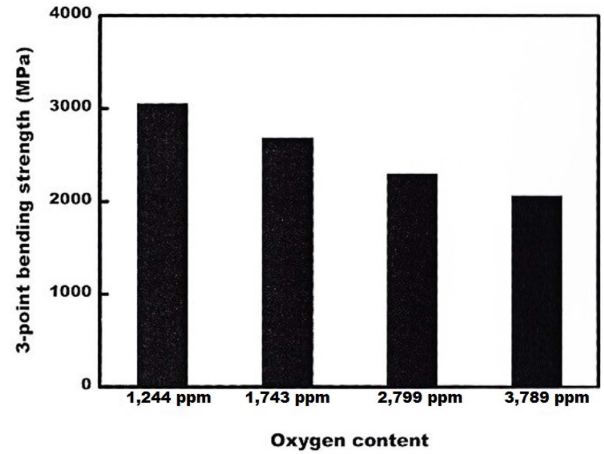


Fig. 9. 3-point bending strengths of recycled amorphous alloys with various oxygen content.

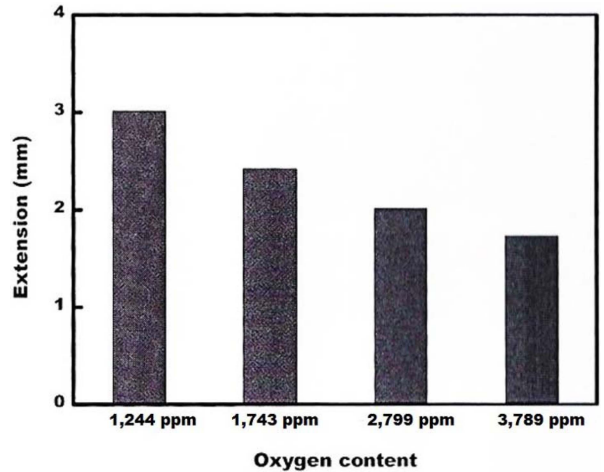


Fig. 10. Extension of recycled amorphous alloys with various oxygen content.

을 나타낸다.

산소함량이 1,244 ppm인 합금의 3점 굽힘 강도는 3,055 MPa, 산소함량이 1,743 ppm인 합금은 2,684 MPa, 산소함량이 2,799 ppm인 합금은 2,297 MPa 그리고 산소함량이 3,789 ppm인 합금은 2,062 MPa로, 산소함량이 증가함에 따라 3점 굽힘 강도가 감소하였다. 그리고 산소함량이 증가함에 따른 extension의 변화는 산소함량이 1,244 ppm인 합금은 3.02 mm, 산소함량이 1,743 ppm인 합금은 2.42 mm, 산소함량이 2,799 ppm인 합금은 2.02 mm 그리고 산소함량이 3,789 ppm인 합금은 1.74 mm로 감소하고 있다. 이는 산소함량이 증가할수록 비정질 합금의 취성(brittleness)도 증가함을 보여 준다. 또한 재용해 횟수가 증가함에 따라 합금 중에 미량의 ZrC가 생성되어, 이것도 비정질 합금의 취성을 증가시키는 요인으로 작용하였을 것이라 생각된다.

4. 결 론

고순도의 원재료로 합금한 Zr기 비정질 벌크 합금의 재용해 횟수에 따른 산소함량의 변화가 비정질 형성능 및 기계적 성질에 미치는 영향을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 주조공정에서 원재료를 사용한 합금의 산소함량은 1,244 ppm, 3회 재용해한 합금은 1,743 ppm, 4회 재용해한 합금은 2,799 ppm 그리고 10회 재용해한 합금은 3,789 ppm으로, 재용해 횟수가 증가할수록 점진적으로 산소함량이 증가하고 있으며, 특히 4회 재용해한 합금은 3회 재용해한 합금에 비해 급격하게 증가하였다.

2) 산소함량이 1,244 ppm인 합금의 T_g , T_x 및 ΔT 는 각각 613 K, 696 K 및 83 K이었고, 산소함량이 3,789 ppm으로 증가함에 따라 T_g 와 T_x 는 각각 634 K와 706 K로 상승하였지만, ΔT 는 72 K로 감소하였으나, T_{rg} 는 산소함량의 증가에 관계없이 약 0.63의 일정한 값을 나타내었다.

3) 산소함량이 1,244 ppm에서 3,789 ppm으로 증가함에 따라 비정질 합금의 3점 굽힘 강도는 3,055 MPa에서 2,062 MPa로 급격하게 감소하였고, extension은 3.02 mm에서 1.74 mm로 감소하여 산소함량이 증가할수록 비정질 합금의 취성이 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2014년)에 의하여 연구되었음.

References

- [1] Klement W, Willen R. H and Duwez P, Nature, "Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys", **187** (1960) 869-870.
- [2] Chen H. S, Rep. Pro. Phys., "Glassy Metals", **43** (1980) 353-432.
- [3] Masumoto T, "Materials Science of Amorphous Metal", (1982) Ohmu Pub., Tokyo.
- [4] Luborsky F. E, "Amorphous Metallic Alloy", (1983) Butterworths, London.
- [5] Liebermann H. H, "Rapid Solidified Alloys", (1983) Marcel Dekker Inc., New York.
- [6] Inoue A, Zhang T and Masumoto T, Mater. Trans., JIM, "Al-La-Ni Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region", **30** (1989) 965-972.
- [7] Inoue A, Yamaguchi H, Zhang T and Masumoto T, Mater. Trans., JIM, "Al-La-Cu Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region", **31** (1990) 104-109.