

벌크형 비정질합금의 연구현황



최 철 진 (KIMM 재료공정연구부)

- '80 - '84 서울대학교 금속공학과(학사)
- '84 - '86 한국과학기술원 재료공학과(석사)
- '91 - '97 한국과학기술원 재료공학과(박사)
- '86 - 현재 한국기계연구원 선임연구원

1. 서 론

지난 수 천년 간 인류가 사용해온 금속재료는 구성원자가 장범위의 규칙구조를 갖는 결정질재료였으며, 금속재료에 관한 연구개발도 결정상태를 기본으로 하여 합금조성의 변화 및 신공정의 개발 등을 통해 이루어져 왔다. 이에 대해 금속재료에서도 결정상태가 아닌 액체상태의 무질서한 원자구조를 갖는 비정질상이 용이하게 얻어지는 것이 발견되고, 또한 이들의 물성이 기존의 결정질재료와 비교해 볼 때 표 1.에서와 같이 금속재료의 비정질화에 의해 매우 우수한 특성을 나타내고 있음이 밝혀졌다.^[1] 표 1.에서와 같이 결정질금속과 비교할 때 비정질화에 의해 여러 가지 우수한 특성이 나타나며 특히 강인성, 내식성, 연자성특성이 우수하다.

비정질합금이 처음 발견된 것은 1950년경 도금막과 저온증착막에서 발견되었으며, 1960년대에 다수의 공정합금조성의 액체를 급속냉각하는 것에 의해 비정질합금이 제조 가능한 것이 실증되었다.

이러한 비정질합금이 신소재의 하나로 각광받은 것은 1970년경 부터이다. 그 발단은 일본 동북대의 Matsumoto 그룹에서 리본 형상의 비정질합금의 제조에 성공하여 실용성이 높은 Fe, Co, Ni계의 비정질합금이 발견되고 또한 이들의 고강도, 고내식성, 고연자성 등의 우수한 재료특성을 갖는 것으로 알려져 현재에는 연자성특성을 이용한 Fe계, Co계 비정질합금 등은 실용화되고 있다.

또한 비정질합금의 제조공정에 대해서도 많은

표 1. 비정질합금의 주된 재료특성

- (1) 일반적 성질
 - 고 강 인 성 : 결정금속의 약 2-3배
 - 고 전기저항 : 결정금속의 약 2-3배
 - 내방사선손상 : 중성자선에 의한 취화가 느림
 - 저음파감쇄능 : Glass와 같은 정도의 저감쇄능
- (2) 특수한 성질
 - 고 내 식 성 : 스테인레스강의 약 10만배의 내식성
 - 고 연 자 성 : 고무자율, 저철손
 - 고 축 매 성 : 가스반응에 높은 축매작용
 - 수 소저장성 : 저장 및 방출성이 우수하고, 분화되지 않음

연구가 이루어져 액체급냉법에 의한 리본상의 제조법은 이미 확립되었으며, 최근에는 wire 및 분말의 양산화기술이 개발되고 특히 기상응축법에 의한 박막 및 초미립자의 제조, 기계적 합금화법에 의한 분말의 제조, 도금법에 의한 코팅기술 등 여러 가지 제조공정에 관한 연구가 진행 중에 있다.

한편 이러한 비정질상의 제조에 있어서는 결정질의 핵생성을 억제하기 위해 높은 냉각속도 ($\sim 10^6$ K/sec)가 필요하며 제조되는 형상도 냉각속도를 높이기 위해 리본, 박막 또는 분말형상이다. 따라서 벌크형태의 비정질합금을 제조하기 위해서는 비정질리본 및 분말을 성형해야 하며, 성형시의 열에 의해 결정질화되기 때문에 비정질 특유의 특성이 사라지게 된다.

하지만 최근(1990년 초반) 일본 동북대의 Inoue그룹에서 다이캐스팅정도의 냉각속도 ($\sim 10^2$ K/sec)에서 비정질합금이 제조되는 새로운 비정질합금이 발견됨으로서, 제조형상과 크기의 제한이 작아져 비교적 큰 크기의 벌크형의 비정질합금을 제조할 수 있어 비정질합금 실용화의 새로운 전기를 맞이하게 되었다.

따라서 본 고에서는 지금까지 알려진 높은 비정질형성능을 갖는 합금 및 조성 그리고 이들 비정질합금을 제조하기 위한 조건들에 관해 살

펴보기로 한다.

2. 비정질 형성능이 높은 합금의 특징

매우 낮은 냉각속도에서 비정질상이 형성되는 합금을 발견하는 것은 지난 수십년간 재료과학자들의 주된 연구 테마중의 하나였다. 최근까지 많은 비정질합금이 급냉응고법에 의해 제조되었다. 하지만 대부분의 비정질합금에서 비정질단상을 제조하기 위한 냉각속도는 10^4 K/sec이고 따라서 비정질합금의 두께는 리본이나 선재의 경우 0.2mm이하, 구형분말의 경우 50 μ m이하로 제한되었다. 하지만 예외적으로 Pd 또는 Pt를 주성분으로 하는 합금의 경우 $10^2 \sim 10^3$ K/sec의 냉각속도에서 비정질합금이 제조된다고 알려져 왔다.^[2] 1990년 초 이러한 귀금속을 함유하지 않은 합금 즉, Ln-Al-Tm, Mg-Tm-Ln, Zr-Al-Tm(Ln=lantanide원소, Tm=천이원소) 등의 합금계에서 10^2 K/sec이하의 임계냉각속도에서 비정질상이 형성된다는 사실이 발견되어 기존 주조공정에 의해 두께 5mm정도의 벌크형상의 비정질을 제조할 수 있다는 것이 알려져 전세계적인 관심을 불러일으키고 있다.^{[3],[4]} 따라서 여기에서는 지금까지 비정질형성능이 큰 합금으로 알려져 있는 La, Mg, Zr계 합금의 특징에 관해

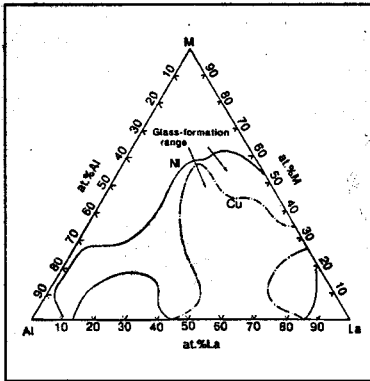


그림 1. La-Al-Ni 및 La-Al-Cu합금에서 비정질상 형성의 조성범위

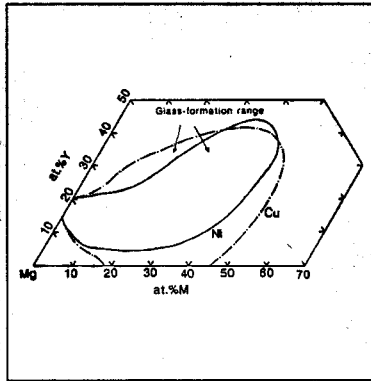


그림 2. Mg-Y-Ni 및 Mg-Y-Cu합금에서 비정질상 형성의 조성범위

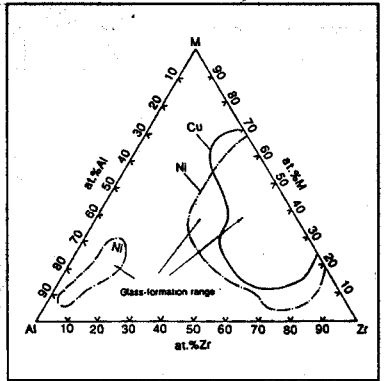


그림 3. Zr-Al-Ni 및 Zr-Al-Cu합금에서 비정질상 형성의 조성범위

살펴보기로 한다.

그림 1~3은 melt spinning법에 의해 La-Al-Ni(or Cu), Mg-Y-Ni(or Cu) 및 Zr-Al-Ni(or Cu) 합금계에서 비정질상이 형성되는 조성범위를 나타내고 있다. 이들 3원계 합금에서 전 조성범위의 30~65% 정도의 넓은 범위에서 비정질상이 형성됨을 알 수 있다. 이러한 La, Mg 및 Zr계 비정질합금의 공통적인 특징으로 그림 4와 같이 결정화온도(T_x)이하의 온도범위에서 넓은 범위의 과냉액체구역이 존재한다는 점이다. 이들 합금은 결정화에 의한 큰 발열피크 이외에 T_x 이하의 매우 넓은 온도범위에서 흡열반응구역을 볼 수 있다. 예를 들면 $Zr_{55}Al_{20}Ni_{25}$ 의 비정질합금은 740K의 온도에서 비정질에서 과냉액체로 변태하고 74K의 온도구간 동안 과냉액체로 유지된 후 814K에서 결정화된다.

즉 이들 합금은 과냉액체가 존재하는 온도범위, T_g 와 T_x 의 온도구간(T_g : 비정질 천이온도), $\Delta T_x (=T_g - T_x)$ 구간이 매우 크다는 점이다. ΔT_x 는 이들 합금의 조성범위에 따라 다르지만 최대치는 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 합금의 경우 69K, $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 합금의 경우 61K, $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 합금의 경우 77K에 이른다.

하중과 온도를 부가하여 길이변화에서 측정 한 점도변화의 실험결과에서 점도는 과냉액체구역

에서 점점 감소하여, T_x 직하의 온도에서 $10^6 Pa$ 정도로 최소값을 보인다. 심지어 낮은 점도 및 높은 atomic diffusivity를 갖는 과냉액체상태에서도 이러한 비정질합금은 쉽게 결정화하지 않는다. 따라서 과냉액체영역의 존재는 결정화에 대

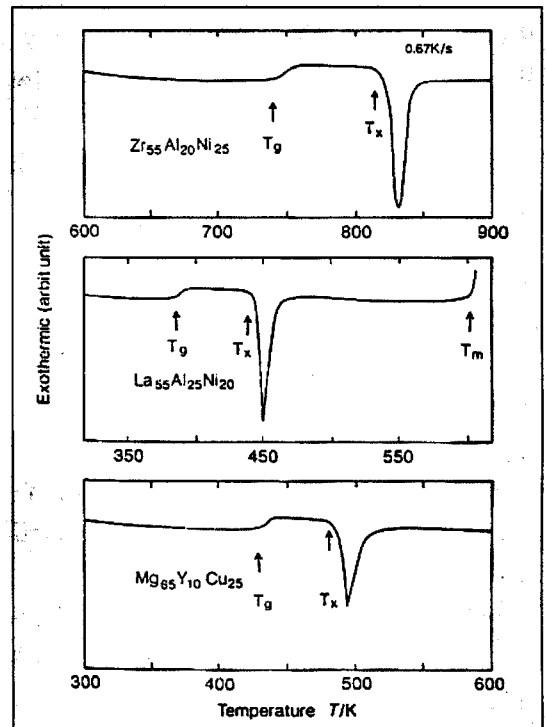


그림 4. $Zr_{55}Al_{20}Ni_{25}$, $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 및 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 비정질합금의 열시차분석 결과

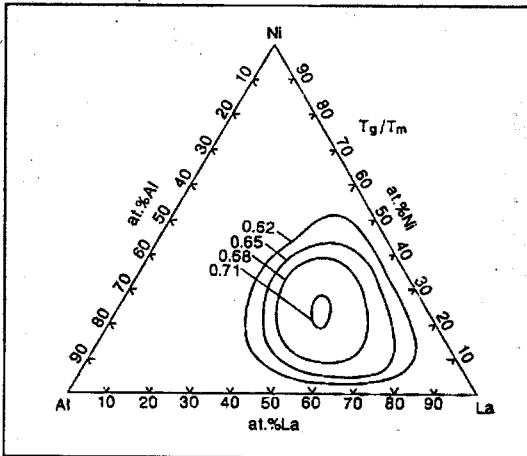


그림 5. La-Al-Ni 비정질합금에서 Tg/Tm의 조성의존성

한 높은 저항성이 있다는 것을 의미한다. 한편 비정질형성능이 큰 Zr-Al-Cu합금과 비정질형성능이 낮은 Zr₇₀Cu₃₀의 이원계 합금의 결정화거동을 분석한 결과,^[5] Zr₇₀Cu₃₀의 합금에서는 최대핵 생성온도와 최대핵성장속도가 일치하여 결정화천이가 빠른 반면, Zr-Al-Cu합금에서는 최대핵 생성온도와 최대핵성장온도의 큰 차이를 보인다. 이러한 차이는 비정질상에서 결정상로의 천이에 큰 저항이 있음을 의미한다.

또 하나의 특징은 비정질 형성의 중요한 요소 중의 하나인 Tg/Tm이 매우 높다는 점이다.(Tm:용융온도) 그림 5는 La-Al-Ni 비정질합금에서 조성에 따른 Tg/Tm의 변화를 나타낸 것으로, 25%Al, 25%Ni부근에서 Tg/Tm은 약 0.71이며 이 조성범위에서 벗어날수록 Tg/Tm은 감소한다. 이는 앞서 ΔTx의 조성에 대한 의존성과 같은 경향을 보인다. 즉 ΔTx가 증가할수록 Tg/Tm은 증가한다. 이러한 경향은 Mg-Y-(Cu or Ni), Zr-Al-(Ni or Cu)등의 비정질합금에서도 비슷한 현상이 발견된다.

한편 이러한 비정질합금을 제조하기 위한 임계냉각속도(Rc)는 냉각속도변화에 따른 응고개시온도 (Txc)의 변화로 측정이 가능하다. 열시차분석(DTA)의 결과에서 Rc는 다음과 같은 관계를 갖는 것으로 알려져 있다.^[6]

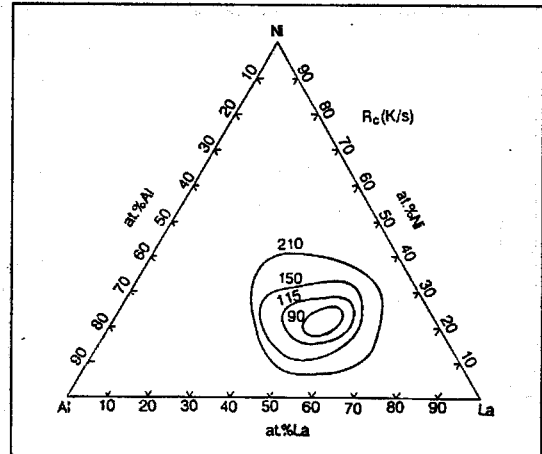


그림 6. La-Al-Ni 비정질합금에서 Rc의 조성의존성

$$\ln R = \ln R_c - b / (T_c - T_x)^2$$

여기서 b는 상수, Tc는 용융종료온도이다.

그림 6은 La-Al-Ni 비정질합금에서 조성에 따른 임계냉각속도(Rc)의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 La₅₅Al₂₅Ni₂₀의 조성에서 Rc가 최소값을 나타내며, 이 조성에서 벗어날수록 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 앞서 ΔTx와 Tg/Tm의 조성의존성과 비슷한 경향을 나타낸다.

이상의 비정질합금에서는 ΔTx와 Tg/Tm가 증가할수록 Rc가 감소하는 명확한 경향이 나타난다. 전술한 바와 같이 큰 ΔTx는 결정화되기 전에 넓은 온도범위에서 과냉된 액체상태가 존재하며, 결정상의 핵생성 및 성장에 큰 저항성이 있음을 알 수 있다. 높은 Tg/Tm값은 과냉액체의 점도가, 낮은 정도의 과냉에서 10¹²Pa 정도에 이를 수 있으며 과냉액체 점도의 온도 의존성은 매우 가파름을 의미한다. 온도감소에 따른 점도의 가파른 증가는 diffusivity의 빠른 감소에 기인하며, 이는 원자친화력이 큰(ΔH_{mix} < 0) 조성원자들의 강한 결합 및 조밀충진에 연유하는 것으로 판단된다.^{[3],[4]} 그림 7은 Tg/Tm 및 ΔTx와 Rc의 관계를 기존의 비정질합금과 같이 나타낸 것으로, La-Al-Ni합금이 기존 비정질합

금에 비해 가장 낮은 Rc값을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

3. 높은 비정질형성능합금의 존재이유

높은 비정질형성능합금이 발견된 이후, 비정질형성능이 높고 또한 과냉액체영역에서 이러한 비정질합금의 결정화가 왜 어려운가에 대한 이유에 관심이 모아졌다. 이들 합금의 공통적인 특징으로 그림 8.에서와 같이 구성원자의 원자크기가 각각 10%이상 차이가 나고, 원자크기를 비교해 보면 최대>중간>최소의 세 가지 종류로 나눌 수 있다. 따라서 이들 원소로 구성된 액체는 매우 높은 충전밀도를 가지게 될 것으로 예상할 수 있다.

일반적으로 원자 충전밀도의 증가는 비정질상의 열안정성 및 기계적 강도를 증가시킨다. (또는 과냉액체의 결정상으로의 변태에 대한 저항성을 증가시킨다.) 구성원자들의 원자변경은 그림 8과 같이 La>Al>Ni(or Cu), Y>Mg>Ni(or Cu) 및 Zr>Al>Ni(or Cu)의 순이며 La-Al-Ni(or Cu) 및 Zr-Al-Ni(or Cu)합금의 중간크기의 Al과 Mg-Y-Ni(or Cu)합금에서 제일 작은 크기인 Ni(or Cu)는 매우 큰 원자 크기로 이루어져 있는 불규칙구조에서의 빈자리를 채워 주는 것으로 생각된다. 따라서 과냉액체의 높은 안정성 및

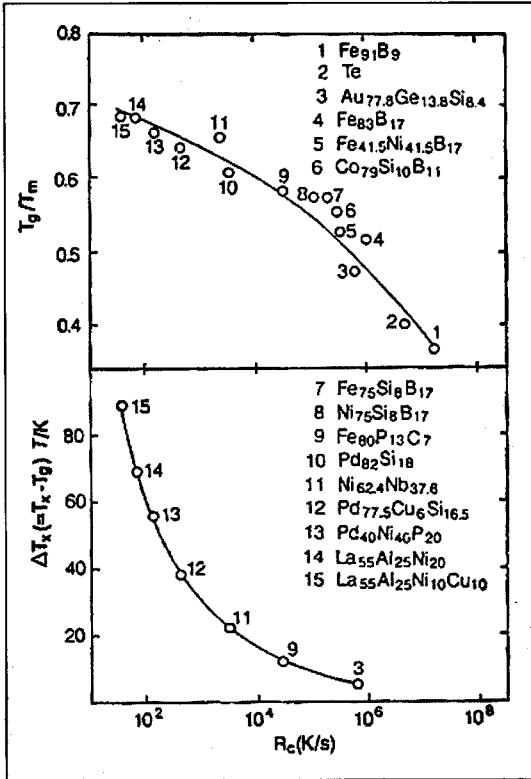


그림 7. 비정질합금에서 T_g/T_m , ΔT_x 와 R_c 와의 관계

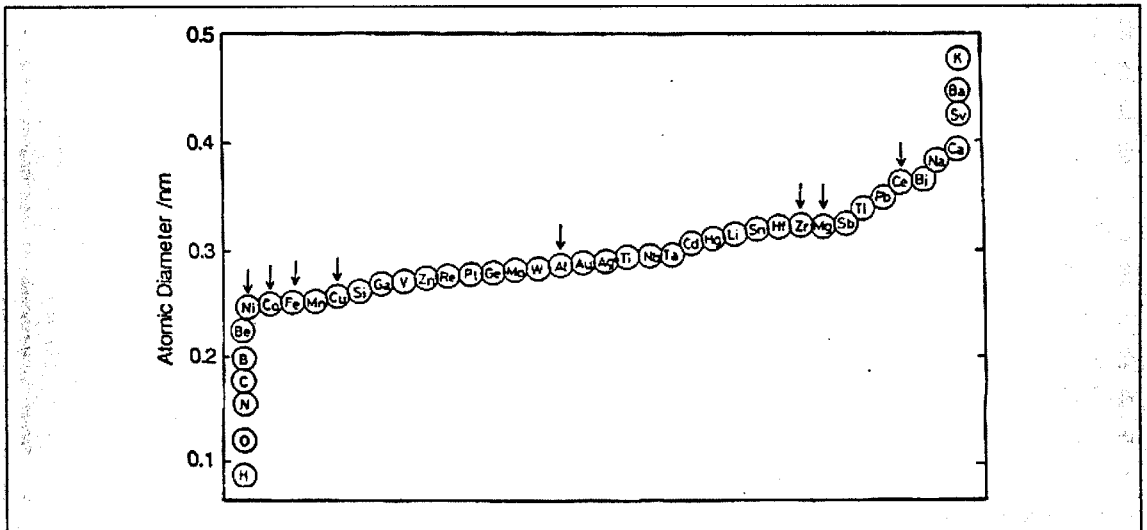


그림 8. Zr-Al-TM, Ln-Al-Tm 및 Mg-Ln-Tm합금에서 구성원자의 원자크기

비정질합금의 개선된 특성은 비정질 구조에서 Al 또는 Ni(or Cu)의 첨가에 의한 충전 비율의 증가에 부분적으로 기인한 것으로 생각된다.

한편 액체상태에서의 결정상의 균일핵생성 및 성장이론에 따르면 핵생성속도는 액상과 고상사이의 계면에너지 및 점도의 증가에 따라 감소하는 것으로 알려져 있다.^[7] 또한 성장속도도 점도에 의해 결정된다. 원자의 충전밀도가 높을수록 비정질합금에서 고상과 액상의 계면에너지는 증가하고, 이는 액상에서의 결정의 핵생성속도를 매우 감소시킨다. 또한 이들 비정질합금의 결정상은 세 구성원자의 금속간화합물상으로 이루어져 있고, anomalous X-ray scattering에 의한 구조분석결과,^[8] Zr-Al-Ni 비정질합금의 결정화에는 Al원자의 장범위 재배치가 필요함이 밝혀졌다. 따라서 과냉액체에서의 Al원자의 장범위재배치는 원자의 충전밀도가 높을수록 힘들어진다.

이상의 비정질합금에 대한 높은 T_g/T_m 및 ΔT_x 는 온도감소에 따라 점도가 가파르게 증가하고 원자크기비의 최적화를 통한 충전비율의 증가는 계면에너지 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 실험에 의하면 높은 ΔT_x 값을 갖는 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$, $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 및 $Zr_{55}Al_{20}Ni_{25}$ 의 비정질합금에서는 결정화할 때 두 가지 이상의 석출물이 동시에 석출한다. 이러한 결정화과정은 결정화가 넓은 범위에서 구성원자의 재배치를 필요로 하며,^[3] 이는 비정질상에서 결정상으로의 상전이의 큰 장애물로 작용함을 암시한다.

따라서 이상의 결과를 요약하면, 이들 비정질합금의 큰 비정질형성능은 첫째, 구성원자들의 혼합친화력이 크고 ($\Delta H_{mix} < 0$) 원자크기비가 큰 원소로 이루어져 있는 합금의 액상은 구성원자의 충전밀도가 높게 된다. 따라서 액체상태에서 액상과 고상사이의 계면에너지가 증가하며 이는 액상에서 결정상의 핵생성을 억제시키기 때문이다. 둘째, 결정상의 조성이 삼원계 평형금속간화합물 조성과 유사하여, 결정상의 핵생성 및 성장을 위해서는 구성원자의 장범위확산

을 필요로 하며 이는 원자의 충전밀도가 높을수록 힘들어지기 때문이다.

4. 결론

비정질합금이 기존 결정질재료에 비해 우수한 성질을 보유하고 있지만 그 응용이 제한되었던 이유로, 비정질상을 생성시키기 위해 높은 냉각속도($10^6 K/sec$)가 필요하며, 따라서 최종제조 형상이 분말 또는 리본형상이기 때문이었다. 최근 1990년대 비정질형성능이 매우 큰 합금이 발견됨으로 arc melting 또는 water quenching에 의해 두께 10mm이상의 비정질상을 제조할 수 있어, 벌크상의 비정질합금을 제조할 수 있는 길이 열렸다. 이러한 비정질합금은 비정질특유의 고강도 및 내마모특성을 이용할 수 있어 향후 micro machine용 특수 부품에 이용할 수 있을 것으로 전망된다. 실제로 그림 9.과 같이 일본에서는 La-Al-Ni의 비정질합금을 단조하여 $1\mu m$ 정도의 크기의 기어가 제조됨을 발표하여 벌크비정질합금의 새로운 응용가능성을 제시하였다.^[9] 이러한 벌크비정질합금에 대한 새로운 조성, 신제조공정 및 비정질 형성기구에 대한 관심이 전세계적으로 높아져 선발연구주자인 일본을 비롯해서 독

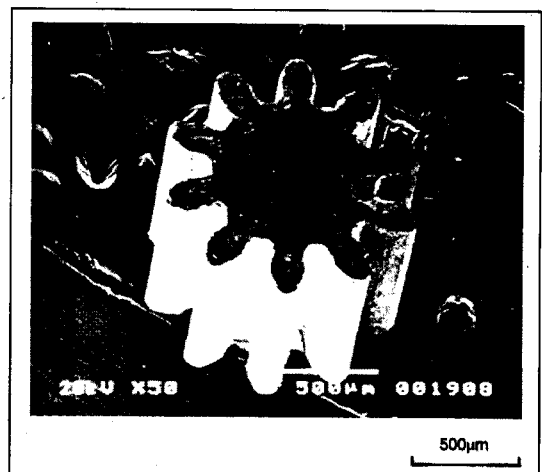


그림 9. $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 비정질합금으로 제조된 microgear

일, 미국 등에서 활발한 연구가 추진중에 있다.

따라서 국내에서도 이러한 첨단재료에 대한 연구가 활발하게 이루어져, 새로운 합금 및 공정을 개발함으로써, 최근 각종산업부품의 고성능화 및 경박단소화(輕薄短小) 추세에 부응한 신소재의 개발이 가능할 것으로 판단된다.

5. 부 언

본 고의 그림과 내용의 많은 부분이 A. Inoue의 참고문헌 3, 4에서 발췌, 정리되었음을 밝혀둔다.

참 고 문 헌

- [1] T. Masumoto, 日本金屬學會會報, 제30권 제5호, p.375, 1991.
- [2] A. J. Drehman, A. L. Greer and D. Turnbull, Appl. Phys. Lett., 41, p.716, 1982.
- [3] A. Inoue, Mater. Sci. Forum, 179-181, p.691, 1995.
- [4] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, J. Non-Crystalline Solids, 156-158, p.473, 1993.
- [5] D. Kawase, Master Thesis(1993), Tohoku University.
- [6] G. Fonteneau, A. Bouaggad and J. Lucas, Pro. 4th Int. Syposium Halide Glasses, Monterey, CA, Jan, 1987.
- [7] D. Turnbull, Contemp. Phys. 10, p.473, 1969.
- [8] E. Matsubara, T. Tamura, Y. Yaseda, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM, 33, p.873, 1992.
- [9] #上 明久, 早乙女 康典, アモルボ스合金의 微細成形, 金屬, 3월, p.51, 1993.