(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0071662
(43) 공개일자 2025년05월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 45/10 (2006.01) *A61B 17/32* (2006.01)
B22D 21/00 (2006.01) *C22C 1/02* (2006.01)
C22C 30/02 (2006.01) *C22F 1/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 45/10 (2013.01)
A61B 17/32 (2025.01)
(21) 출원번호 10-2023-0158441
(22) 출원일자 2023년11월15일
심사청구일자 2023년11월15일

(71) 출원인
국립한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
박준식
서울특별시 강남구 도산대로83길 48-8(청담동), 아트빌라 301호
오정석
대전광역시 유성구 관평1로 12, 705동 1402호 (관평동, 대덕테크노밸리7단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오암

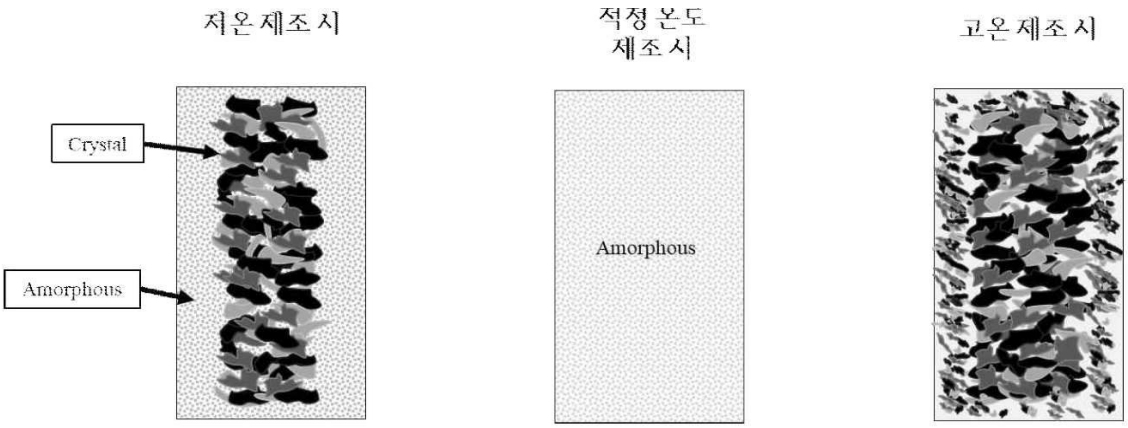
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명의 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법은 a) 티타늄계 BMG(Bulk Metal Glass) 합금을 제조하는 단계, b) 상기 티타늄계 BMG 합금을 가열하여 재용융하는 단계 및 c) 상기 용융물을 주형에 용입(injection)하여 성형하는 단계를 포함하되, 상기 b) 단계에 따라 완전 비정질, 부분 비정질 및 완전 결정질 중 하나의 구조로 선택될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B22D 21/005 (2013.01)
C22C 1/02 (2013.01)
C22C 30/02 (2013.01)
C22F 1/183 (2013.01)

(72) 발명자
박지니
충청남도 계룡시 엄사면 번영로 113-32, 107동 204호 (계룡파라디아)
김민희
대전광역시 유성구 학하중앙로 5, 309호 (덕명동)
최동균
경기도 용인시 수지구 용구대로2771번길 68, 107동 1101호 (죽전동, 벽산타운1단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415185651
과제번호	20009576
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술기획평가원
연구사업명	우수기업연구소육성사업(ATC+)
연구과제명	난삭 신소재의 부품 전용공구 제조기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한밭대학교산학협력단
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 티타늄계 BMG(Bulk Metal Glass) 합금을 제조하는 단계;

b) 상기 티타늄계 BMG 합금을 가열하여 재용융하는 단계; 및

c) 상기 용융물을 주형에 용입(injection)하여 성형하는 단계를 포함하되,

상기 b) 단계에 따라 완전 비정질, 부분 비정질 및 완전 결정질 중 하나의 구조로 선택되는 것을 특징으로 하는 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 가열하는 온도는,

결정질의 중심부와 비정질과 마이크로 결정이 혼합된 표면부가 형성되는 제1 온도 구간;

비정질과 마이크로 결정이 혼합된 중심부와 비정질의 표면부가 형성되는 제2 온도 구간;

완전 비정질이 형성되는 제3 온도 구간; 및

완전 결정질이 형성되는 제4 온도 구간 중 선택되는 하나의 온도 구간에서 설정하는 것을 특징으로 하는 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 티타늄계 BMG 합금은 원자%로, Ti: 27이상 67이하, Cu: 18이상 58이하, Zr: 0초과 27.5이하, Fe: 0초과 22.5이하, Sn: 0초과 22이하, Si: 0초과 21이하, Ag: 0초과 22이하 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 것을 특징으로 하는 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 티타늄계 BMG 합금은 $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$ 인 것을 특징으로 하는 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 티타늄계 BMG 합금은 표면에서 35% 이내는 비정질, 중심에서 50% 이내는 결정질, 나머지 구간은 비정질 및 결정질 혼합되어 형성되는 것을 특징으로 하는 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 a) 단계에서 5번 이상 재용융하여 균질화하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 b) 단계는 0.05 내지 0.1 MPa 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 c) 단계는 불활성가스를 0.1 내지 0.5 MPa 압력으로 주입하여 상기 용융물을 충진하는 것을 특징으로 하는 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 기존에 사용되고 있는 스테인리스 외과 수술용 나이프(스카펠, scalpel)는 결정립이 존재하여 표면이 거칠고 절개 부위가 예리하지 않아 수술 후 회복력에 영향을 준다. 따라서 스테인리스 소재보다 표면이 매끄럽고 날카로운 소재의 나이프가 필요하다. 나이프 표면의 거칠기는 결정립의 크기와 관련되어있기 때문에 결정립이 존재하지 않는 비정질 나이프가 필요하다.

[0003] 비정질 합금은 결함의 주원인인 결정립계가 존재하지 않아 부식 저항성이 뛰어나다. 하지만, 비정질의 우수한 특성에도 불구하고 연성이 부족한 비정질의 특성을 보완하기 위하여 완전 비정질, 부분 비정질 및 완전 결정질로 조절할 수 있다면 더욱 우수한 특성을 도출할 수 있다.

[0004] 이러한 기존의 비정질 합금 중 비정질 합금 중 Ti-base BMG(Bulk Metal Glass)는 Ti의 우수한 생체 친화력과 높은 비강도 및 내식성으로 생체재료로 적합한 재료이다. Ti-base BMG 비정질 합금을 제조하기 위해서는 냉각 조건, 용융된 합금의 온도 및 쿼츠의 위치 등 세밀한 조절이 필요하다.

[0005] 최근 고령화 사회로 백내장 진단을 받는 수가 늘어나고, 성형수술의 인기가 증가함에 따라 기존 스테인리스 스카펠(scalpel)보다 더 날카로운 미세수술(microsurgery)용 스칼펠의 필요성이 늘어나고, 경도가 높고 결정립계의 결정결함이 없는 비정질 합금이 스칼펠 재료로의 사용이 증가할 것으로 예상이 된다.

[0006] 따라서, 전술한 문제를 해결하기 위한 합금의 완전 비정질, 부분 비정질 및 완전 결정질의 결정 상태를 제어할 수 있는 제조방법에 대한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 1. 일본등록특허번호 제4304307호

(특허문헌 0002) 2. 중국등록실용신안번호 제213665600호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법은 a) 티타늄계 BMG(Bulk Metal Glass) 합금을 제조하는 단계, b) 상기 티타늄계 BMG 합금을 가열하여 재용융하는 단계; 및 c) 상기 용융물을 주형에 용입(injection)하여 성형하는 단계를 포함하되, 상기 b) 단계에 따라 완전 비정질, 부분 비정질 및 완전 결정질 중 하나의 구조로 선택될 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 가열하는 온도는, 결정질의 중심부와 비정질과 마이크로 결정이 혼합된 표면부가 형성되는 제1 온도 구간; 비정질과 마이크로 결정이 혼합된 중심부와 비정질의 표면부가 형성되는 제2 온도 구간; 완전 비정질이 형성되는 제3 온도 구간; 및 완전 결정질이 형성되는 제4 온도 구간 중 선택되는 하나의 온도 구간에서 설정할 수 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 티타늄계 BMG 합금은 원자%로, Ti: 27이상 67이하, Cu: 18이상 58이하, Zr: 0초과 27.5이하, Fe: 0초과 22.5이하, Sn: 0초과 22이하, Si: 0초과 21이하, Ag: 0초과 22이하 및 기타 불가피한 불순물을 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 티타늄계 BMG 합금은 $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$ 일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 티타늄계 BMG 합금은 표면에서 35% 이내는 비정질, 중심에서 50% 이내는 결정질, 나머지 구간은 비정질 및 결정질 혼합되어 형성될 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 a) 단계에서 5번 이상 재용융하여 균질화하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 b) 단계는 0.05 내지 0.1 MPa 압력에서 수행될 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 c) 단계는 불활성가스를 0.1 내지 0.5 MPa 압력으로 주입하여 상기 용융물을 충진할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법은 유도 가열을 사용하는 용입(injection) 방식을 사용하여 여러 조건 중 온도 제어를 통하여 완전 비정질, 부분 비정질 및 완전 결정질의 형태로 제어할 수 있다.

[0018] 이에 의해서, 다른 특수 공정 없이 한 조성으로 비정질 및 결정질의 미세구조를 조절하여 제작할 수 있게 되어 외부에는 경한 조직과 내부에는 연한 조직을 형성시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일실시에에 따른 비정질 합금의 용융 후 온도에 따른 비정질 형성 모식도이다.

도 2는 (a) 결정질 구조 (b) 비정질 구조 (c) 나노결정질 구조를 나타낸 이미지이다.

도 3은 (a) 진공 아크 용해로 사진 (b) 합금 제조 모식도이다.

도 4는 (a) 챔버 외부/내부 이미지 (b) 직경 3 ㎜ 구리 몰드 이미지 (c) 쿼츠 이미지이다.

도 5는 유도 가열을 이용한 용입(injection) 방법의 비정질 제조 과정 모식도이다.

도 6은 멜트스피닝(melt spinning)으로 제작된 비정질 리본(ribbon) 외관사진 및 분석결과이다.

도 7은 측정된 잉곳의 온도·시간 그래프 및 열화상 그래프 이미지이다.

도 8은 745℃에서 제작된 벌크 비정질 합금 (a) 외관사진 및 (b) 표면부 (c) 중심부 단면의 SEM 분석결과이다.

도 9는 798℃에서 제작된 벌크 비정질 합금 (a) 외관사진 및 (b) 표면부 (c) 중심부 단면의 SEM 분석결과이다.

도 10은 951℃에서 제작된 벌크 비정질 합금 (a) 외관사진 및 (b) 표면부 (c) 중심부 단면의 SEM 분석결과이다.

도 11은 968℃에서 제작된 벌크 비정질 합금 (a) 외관사진 및 (b) 표면부 (c) 중심부 단면의 SEM 분석결과이다.

도 12는 975℃에서 제작된 벌크 비정질 합금 (a) 외관사진 및 (b) 표면부 (c) 중심부 단면의 SEM 분석결과이다.

도 13은 비정질, 결정질 및 복합 구간의 마이크로 비커스 경도 시험 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하에서는 도면을 참조하여 본 발명의 구체적인 실시예를 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명의 사상은 제시되는 실시예에 제한되지 아니하고, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서 다른 구성요소를 추가, 변경, 삭제 등을 통하여, 퇴보적인 다른 발명이나 본 발명 사상의 범위 내에 포함되는 다른 실시예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본원 발명 사상 범위 내에 포함된다고 할 것이다.

[0021] 또한, 각 실시예의 도면에 나타나는 동일한 사상의 범위 내의 기능이 동일한 구성요소는 동일한 참조부호를 사용하여 설명한다.

[0022] 도 1은 비정질 합금의 용융 후 온도에 따른 비정질 형성 모식도이다. 본 발명은 기존 수술에 사용되는 스테인리스 외과 수술용 나이프(scalpel)을 대체하기 위한 비정질 수술용 스카펠(scalpel)에 사용하기 위한 비정질 합금의 제조방법에 대한 내용으로, 온도 제어를 통하여 용입(injection) 방식을 사용하여 완전 비정질, 부분 비정질 및 완전 결정질 합금으로 제조할 수 있다.

[0023] 도 2는 (a) 결정질 구조 (b) 비정질 구조 (c) 나노결정질 구조를 나타낸 이미지이다. 고체 재료는 원자나 이온 간 배열의 규칙성에 따라 결정질(Crystalline) 재료와 비정질(Amorphous) 재료로 구분할 수 있다. 결정질 고체의 구조는 도 2(a)와 같이 다른 결정 방향을 갖는 수많은 결정립으로 구성되며, 결정립을 분리하는 계면인 결정립계가 존재한다.

[0024] 반면에 비정질 합금은 도 2(b)와 같이 무작위적인 원자 배열로 결정립계가 존재하지 않고, 고체임에도 불구하고 액상과 같은 조직을 갖는다. 이러한 특성으로 인해 비정질 합금은 결정질 합금처럼 결정립계, 전위 등과 같은 결정결함이 존재하지 않아 같은 조성의 결정질 합금과 달리 균일성이 높고, 내부식성이 우수하며, 기계적·화학적 특성 또한 우수하다.

[0025] 그런데 일반적으로 금속은 결정 고체로 형성되기 때문에, 비정질 합금 제조를 위해서는 합금을 용융 상태에서 급속냉각을 시켜 결정 핵성장을 억제시키는 것이 필수적이다. 그러나 급속냉각에 대한 요구로 비정질 합금은 두께의 한계를 가지게 된다.

[0026] 본 발명에 따른 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법은 a) 티타늄계 BMG(Bulk Metal Glass) 합금을 제조하는 단계, b) 상기 티타늄계 BMG 합금을 가열하여 재용융하는 단계 및 c) 상기 용융물을 주형에 용입(injection)하여 성형하는 단계를 포함한다.

[0027] a) 티타늄계 BMG(Bulk Metal Glass) 합금을 제조하는 단계는 타늄계 BMG(Bulk Metal Glass) 소재를 용융하여 티타늄계 BMG 합금을 제조하는 단계이고, 상기 a) 단계에서 5번 이상 재용융하여 균질화할 수 있다.

[0028] 상기 b) 상기 티타늄계 BMG 합금을 가열하여 재용융하는 단계는 상기 티타늄계 BMG 합금을 투명 석영관에 장입하고 0.05 내지 0.1 MPa 압력에서 유도 가열할 수 있다.

[0029] 상기 c) 상기 용융물을 주형에 용입(injection)하여 성형하는 단계는 불활성 가스를 0.1 내지 0.5 MPa 압력으로 주입하여 상기 용융물을 충진할 수 있다.

[0030] 본 발명에 따른 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법은 상기 b) 단계에 따라 완전 비정질, 부분 비정질 및 완전 결정질 중 하나의 구조로 선택될 수 있다. 특히, 유도 가열하는 온도에 따라 완전 비정질, 부분 비정질 및 완전 결정질이 형성될 수 있다.

[0031] 특히, 상기 가열하는 온도는, 결정질의 중심부와 비정질과 마이크로 결정이 혼합된 표면부가 형성되는 제1 온도

구간; 비정질과 마이크로 결정이 혼합된 중심부와 비정질의 표면부가 형성되는 제2 온도 구간; 완전 비정질이 형성되는 제3 온도 구간; 및 완전 결정질이 형성되는 제4 온도 구간 중 선택되는 하나의 온도 구간에서 설정할 수 있다.

[0032] 상기 티타늄계 BMG 합금은 원자%로, Ti: 27이상 67이하, Cu: 18이상 58이하, Zr: 0초과 27.5이하, Fe: 0초과 22.5이하, Sn: 0초과 22이하, Si: 0초과 21이하, Ag: 0초과 22이하 및 기타 불가피한 불순물을 포함할 수 있다. 특히, 상기 티타늄계 BMG 합금은 $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$ 일 수 있다.

[0033] 비정질 합금 중 Ti-base BMG(Bulk Metal Glass)는 Ti의 우수한 생체 친화력과 높은 비강도 및 내 식성으로 생체 재료로 적합한 재료이다. 특히, $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$ BMG는 최대 직경 7 mm까지 제조가 가능하며, 독성이 없어 알레르기 발생 위험이 낮고, 2.08 GPa의 압축강도, 3.2 x 10^5 N m/kg의 영률, 588 Hv의 마이크로 경도 등 우수한 기계적 특징을 가진다.

[0034] 재용융 단계의 가열 온도가 비정질과 마이크로 결정이 혼합된 중심부와 비정질의 표면부가 형성되는 제2 온도 구간에서 설정되는 경우, 상기 티타늄계 BMG 합금은 표면에서 35% 이내는 비정질, 중심에서 50% 이내는 결정질, 나머지 구간은 비정질 및 결정질 혼합되어 형성될 수 있다.

[0035] 이때, 상기 비정질 구간의 비커스 경도는 585 HV 이상으로 우수한 기계적 특성을 가진다. 또한, 비정질 및 결정질 혼합되어 형성된 구간은 565 HV 이상의 평균 경도값을 가지며, 상기 결정질 구간은 524 HV 이상의 경도값을 가진다.

[0036] 따라서, 다른 특수 공정 없이 한 조성으로 비정질 및 결정질의 미세구조를 조절하여 제작할 수 있게 되어 외부에는 경한 조직과 내부에는 연한 조직을 형성시킬 수 있다.

[0037] 특히, $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$ 합금은 아래 재용융 단계의 가열 온도에 따라 완전 비정질, 부분 비정질 및 완전 결정질이 형성된다.

[0038] 상기 티타늄계 BMG 합금을 700℃ 이상 745℃ 이하의 온도에서 직경 3mm 구리 주형에 용입(injection)하는 경우, 중심부는 결정질이 형성되고, 표면부는 비정질과 마이크로 결정이 혼합되어 형성될 수 있다. 상기 용입(injection) 온도는 용융이 확인되는 온도에서 가능하며, 상기 티타늄계 BMG 합금은 약 700℃ 이상부터 가능하다.

[0039] 상기 티타늄계 BMG 합금을 745℃ 초과 968℃ 미만의 온도에서 직경 3mm 구리 주형에 용입(injection)하는 경우, 중심부는 비정질과 마이크로 결정이 혼합되어 형성되고, 표면부는 비정질이 형성될 수 있다.

[0040] 상기 티타늄계 BMG 합금을 790℃ 내지 810℃의 온도에서 직경 3mm 구리 주형에 용입(injection)하는 경우, 표면에서 0 내지 0.25mm 구간은 비정질, 표면에서 0.25 내지 2mm 구간은 비정질 및 결정질 혼합되어 형성되고, 표면에서 2 내지 3mm 구간은 결정질이 형성될 수 있다.

[0041] 상기 티타늄계 BMG 합금을 968℃ 이상 975℃ 미만의 온도에서 직경 3mm 구리 주형에 용입(injection)하는 경우, 완전 비정질이 형성될 수 있다.

[0042] 상기 티타늄계 BMG 합금을 975℃ 이상의 온도에서 직경 3mm 구리 주형에 용입(injection)하는 경우, 완젼 결정질이 형성될 수 있다.

[0043] 현대사회는 고령화 사회로 백내장 진단을 받는 수가 늘어나고, 또한 성형수술의 인기가 증가함에 따라 매우 날카로운 미세수술(microsurgery)용 스카펠(scalpel)의 필요성이 증가하고 있다. 기존 스테인리스 스카펠(scalpel)의 결정립 존재로 발생하는 표면 조도 문제를 벌크 비정질 합금 스카펠(scalpel)의 제조로 해결이 가능하다.

[0044] 벌크 비정질 합금 스카펠(scalpel)은 결정립이 존재하지 않고, 액상의 조직을 갖기 때문에 표면을 매끄럽게 제작할 수 있으며, 수술 절개 시 더 적은 상처 부위를 남겨 수술 후 회복력에도 좋은 영향을 준다.

[0045] 벌크 비정질 합금을 제조하기 위해서는 냉각 조건, 용융된 합금의 온도, 쿼츠의 위치 등 세밀한 조절이 필요하다. 반면, 본 발명에 따른 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법은 $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$ 조성으로 여러 조건 중 온도 제어를 통하여 완전 비정질, 부분 비정질 및 완전 결정질의 형태로 제어할 수 있다.

[0046] 이하, 본 발명의 제조예 및 실험예를 기재한다. 그러나, 이들 제조예 및 실험예는 본 발명의 구성 및 효과를 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아님을 명시한다.

[0047] **합금 제조**

[0048] 도 3은 (a) 진공 아크 용해로 사진 (b) 합금 제조 모식도이다. $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$ 모합금은 고순도의 벌크형 원소재를 Ti 47 at%, Cu 38 at %, Zr 7.5 at%, Fe 2.5 at%, Sn 2 at% Si1 at%, Ag 2 at% 비율로 무게를 잰 후, 진공 아크 용해로를 사용하여 용융을 통해 섞어 제조되었다.

[0049] 측정된 각 원소를 구리 몰드에 담아 진공 후 Ar 분위기에서 용융되었으며, 각 원소들의 균질화를 위해 5번 이상 재용융되었다.

[0050] 사용된 진공 아크 용해로 사진과 합금 제조 모식도는 각각 도 3(a), (b)에서 확인할 수 있다. 금속 원소들의 at% 범위는 각 금속마다 20 at%의 범위를 가지고 있다. 즉, Ti: 27~67 at%, Cu: 18~58 at %, Zr: 0초과~27.5 at%, Fe: 0초과~22.5 at%, Sn: 0초과~22 at% Si: 0초과~21 at%, Ag: 0초과~22 at% 해당 범위에서는 자유롭게 조합된 합금을 사용할 수 있다.

[0051] 도 4는 (a) 챔버 외부/내부 이미지 (b) 직경 3 mm 구리 몰드 이미지 (c) 쿼츠 이미지이다. 벌크 비정질 합금은 급속 응고방식 중 용입(injection) 방법을 이용하여 시편을 제조하였다. 시편 제조에 사용된 기계의 외/내부의 모습은 도 4(a)에서 확인할 수 있으며, 도 4(b), (c)는 사용된 직경 3 mm 구리 몰드와 쿼츠이다.

[0052] 도 5는 유도 가열을 이용한 용입(injection) 방법의 비정질 제조 과정 모식도이다. 진공 아크 용해로로 제작한 모합금 잉곳 3.8 g을 도 5와 같이 투명 석영관에 장입한 후, 챔버 내부의 압력을 약 0.06 MPa로 유지시켰다.

[0053] 도 5(b)와 같이 유도 가열에 의해 석영관 내의 잉곳이 재용융된 후, 도 5(c)와 같이 석영관을 급속 하강과 동시에 Ar 가스를 약 0.3 MPa로 주입하여 구리 몰드 내로 충진시켜 벌크 비정질 합금을 제작하였다.

[0054] **분석 방법**

[0055] 제작 과정에서 열화상 카메라(CEDIP)를 이용하여 잉곳의 온도를 측정하였다. 제작된 벌크 비정질 합금은 SiC 연마지를 이용하여 #200부터 #2000까지 연마한 뒤, Al_2O_3 분말을 사용해 미세연마까지 진행하였다.

[0056] 연마를 완료한 시험편을 에탄올을 이용하여 초음파 세척하였다. 완전 비정질, 부분 비정질 및 완전 결정질을 분석하기 위해 시편의 단면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 EDS 및 BSE 분석하였다.

[0057] 또한, 결정질 및 비정질의 강도 차이를 확인하기 위해 경도 시험기(Matsuzawa, JP/MMT-7, 미소 경도계)를 사용하여 500 gf 하중으로 마이크로 비커스 경도 시험을 진행하였다.

[0058] 리본(ribbon) 형태의 비정질 시험편은 롤 멜트스피닝(roll melt spinning) 방식으로 시편을 제조하였고, 결정의 여부를 판단하기 위해 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction analysis)을 진행하였다. 리본 시험편의 열분석은 시차주사열량계(Differential Thermal Analysis)로 분석하였다.

[0059] 용입(injection) 및 흡입(suction) 방식을 통한 비정질 제조에 적용된다. 또한, 몰드는 구리를 사용하여 제작되었으며 몰드 내부 주물의 크기는 직경 3 cm 이하로 원통형, 플레이트형 등 다양한 형상에서 사용된다. 챔버 내부의 진공도는 0 내지 10 MPa, Ar 가스주입은 0.0001MPa 이상의 압력에서 수행이 가능하다.

[0060] **분석 결과**

[0061] 도 6은 멜트스피닝(melt spinning)으로 제작된 비정질 리본(ribbon) 외관사진 및 XRD, DSC 분석결과이다. XRD 분석결과 리본(ribbon) 형태로 제작된 비정질의 피크(peak)가 넓게 나타난 것으로 비정질이 형성된 것을 확인하였다. DSC 열분석 결과로 비정질을 가열하는 동안 DSC는 하나의 흡열 반응이 존재한 것을 확인하였고 이는 과냉각된 비정질의 유리 전이 특성으로 과냉각된 비정질이 결정화가 되면서 해당하는 발열 반응이 나타난 것으로 확인된다.

[0062] 도 7은 측정된 잉곳의 온도·시간 그래프 및 열화상 그래프 이미지이다. 챔버 내에서 유도 가열로 재용융시 열화상 카메라로 측정된 잉곳의 시간에 따른 온도 그래프이다. $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$이 약 750℃, 798℃, 951℃, 968℃ 및 975℃ 온도일 때 비정질 합금을 제조하였으며 제조 시 $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$의 온도에 따라 결정질과 비정질의 형상이 변화한 것이다. 즉, 합금을 0℃ 이상의 온도에서 비정질을 제조하여 합금 내부의 비정

질과 결정질을 조절할 수 있다.

[0063] 도 8은 745℃에서 제작된 벌크 비정질 합금 (a) 외관사진 및 (b) 표면부 (c) 중심부 단면의 SEM 분석결과이다. 도 8은 745℃에서 용입(injection)되어 제작된 시험편으로 도 8(a)의 시험편 외관사진을 보면 3 mm 원통형 구리 몰드의 길이와 유사하게 4.6 cm로 제작된 것을 확인할 수 있다. 745℃ 시험편의 단면 SEM의 BSE 이미지를 통해 조성적 균일도를 확인하고자 하였고, 도 8(b)의 표면부 BSE 이미지를 통해 745℃에서 제작된 시편의 표면에 크랙과 녹지 않은 결정 덩어리들이 존재하는 것을 확인하였다.

[0064] 이는 T_m보다 너무 낮은 온도에서 용입(injection)하여 냉각이 시작되기 때문에 잉곳의 전부가 녹기에 충분하지 않아 녹지 않은 결정 덩어리와 크랙이 형성된 것으로 사료된다. 또한, 도 8(c)의 중심부 BSE 이미지를 통해 시편의 중심부에도 녹지 않은 결정 덩어리들과 마이크로 결정이 존재하는 것을 확인하였다.

[0065] 도 9는 798℃에서 제작된 벌크 비정질 합금 (a) 외관사진 및 (b) 표면부 (c) 중심부 단면의 SEM 분석결과이다. 도 9는 798℃에서 용입(injection)되어 제작된 시험편으로 도 9(a)에서 확인이 가능하듯이 시편의 총 길이는 원통형 구리 몰드와 유사하게 4.6 cm로 제작되었다. 도 9(b)의 표면부 BSE를 통해 구리 몰드와 직접적으로 닿는 부분에 비정질이 형성되고, 그 내부로 마이크로 결정이 형성된 것을 확인하였다. 도 9(c)의 중심부 BSE 이미지로도 내부에는 마이크로 결정이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0066] 도 10은 951℃에서 제작된 벌크 비정질 합금 (a) 외관사진 및 (b) 표면부 (c) 중심부 단면의 SEM 분석결과이다. 도 10(a)은 951℃에서 제작된 시험편이며, 시험편이 4.6 cm로 제작되었다. 도 10(b)의 표면부 BSE 이미지로 시험편이 구리 몰드와 맞닿는 외곽 부분에 비정질이 형성되었고, (c)의 중심부 BSE 이미지로 내부에 미량의 마이크로 결정질이 형성된 것을 확인하였다.

[0067] 도 10(b)의 798℃와 비교하여 951℃에서 제작한 벌크 비정질 합금 시편의 경우, 비정질 영역이 늘어나고 마이크로 결정이 있는 영역이 현저히 줄어든 것 또한, 확인이 가능하다.

[0068] 따라서, 도 9 및 도 10의 실험 결과로 종합하여 볼 때, 951℃ 온도 부근에서 용입(injection)하여 시험편 제작 시에는 표면부에 비정질과 중심부에 마이크로 결정질 영역의 미세구조를 얻을 수 있다.

[0069] 도 11은 968℃에서 제작된 벌크 비정질 합금 (a) 외관사진 및 (b) 표면부 (c) 중심부 단면의 SEM 분석결과이다. 도 11은 968℃에서 제작된 시험편으로 4.6 cm의 길이로 제작되었다. 도 11(b) 및 (c)의 표면부, 중심부 BSE 이미지를 통해 표면부와 가까운 외곽과 중심부 모두 비정질로 형성된 것을 확인할 수 있다. 위의 실험 결과를 통해 968℃ 부근에서 비정질이 가장 잘 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0070] 도 12는 975℃에서 제작된 벌크 비정질 합금 (a) 외관사진 및 (b) 표면부 (c) 중심부 단면의 SEM 분석결과이다. 도 12는 975℃에서 제작된 시험편으로 다른 온도 조건과 마찬가지로 4.6 cm의 길이로 제작되었다. 그러나 다른 온도 조건들의 시험편과 달리 도 12(b) 및 (c) BSE 이미지를 통해 완전한 결정질의 미세구조를 얻게 된 것을 확인하였다. 이는 융점보다 너무 높은 온도에서 용입(injection)하여 냉각되기 때문에 냉각속도가 낮아 완전한 결정질이 형성된다.

[0071] 아래 표 1은 비정질 제조 온도에 따른 중심부의 원소 함량이다.

표 1

[0072]

	Ti	Cu	Zr	Fe	Sn	Si	Ag
745℃	47.90	37.33	7.13	2.62	1.92	1.04	2.05
798℃	47.81	36.67	7.34	2.73	2.34	1.05	2.05
951℃	47.99	37.02	7.50	2.63	1.81	0.95	2.10
968℃	46.85	37.30	7.12	3.49	2.02	1.08	2.14
975℃	48.47	36.38	7.50	2.55	2.08	1.00	2.07

[0073] 표 1은 도 8 내지 12의 타겟 온도별 중심부 BSE 이미지의 EDS 분석을 통한 화학 조성표이다. 원 조성인 $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$와 모든 온도 범위에서 제작된 시험편이 유사한 화학 조성을 가지는 것을 통해 비정질 및 비정질/결정질 미세구조를 형성시킬 수 있는 조건은 온도 및 냉각속도로 제어될 수 있다.

[0074] 도 13은 비정질, 결정질 및 복합 구간의 마이크로 비커스 경도 시험 그래프이다. 도 13은

$Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$ 798℃에서 제작된 벌크 비정질 합금의 마이크로 비커스 경도값이다.

[0075] 표면에서부터 0.25 mm 간격으로 총 6회 측정되었으며, 표면부로부터 약 0.25 mm 영역에 형성된 비정질의 비커스 경도는 585 HV로 측정되었다.

[0076] 표면으로부터 0.5 mm 내지 0.75 mm 영역은 비정질에 마이크로 결정질이 존재하는 영역으로 복합적인 미세구조를 가진 복합 영역으로 확인되었고, 비커스 경도 측정 결과 복합 미세구조의 평균 경도값은 약 565 HV로 완전 비정질 영역의 경도값보다 낮은 값을 가지는 것을 확인하였다.

[0077] 마지막으로 표면으로부터 0.75 mm 내지 중심부까지 결정질이 형성되었고, 경도는 0.75 mm 내지 1.5 mm 까지 측정되었다. 내부에도 결정질이 형성되었다. 비커스 경도값은 평균 524 HV로 완전 비정질 및 복합 미세구조의 영역보다 더 낮은 경도값을 가지는 것으로 확인되었다. 이는 표면에 같은 조성이라도 표면에 형성된 비정질의 경우 더 높은 경도값을 가지고, 중심부에 형성된 결정질은 더 낮은 경도값을 가지는 것으로 확인된다.

[0078] $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$의 조성을 용입(injection) 방식으로 완전 결정질, 비정질 및 부분 비정질으로 원자 배열을 제어할 수 있는 용융온도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

[0079] (1) $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$을 745℃ 온도에서 용입(injection) 시 중심부에 녹지않은 결정덩어리들이 그대로 존재하게 되고, 표면부와 가까운 부분에는 비정질과 마이크로 결정이 같이 존재하는 영역이 형성된다.

[0080] (2) $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$을 798℃ 온도에서 용입(injection) 시 표면부에는 비정질이 형성되고, 중심부에는 비정질과 마이크로 결정이 같이 존재하는 영역이 형성된다.

[0081] (3) $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$을 968℃ 온도에서 용입(injection) 시 가장 비정질 미세구조를 잘 얻을 수 있다.

[0082] (4) $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$을 975℃ 온도에서 용입(injection) 시 완전한 결정질이 형성된다.

[0083] 본 발명에 따른 제조방법은 비정질 생산 온도를 조절하여 비정질과 결정질의 비율을 조절하여 표면 비정질의 우수한 내부식성과 균등성 유지하면서 내부 결정질을 통해 비정질의 취약한 취성을 보완할 수 있다. 또한, 결정립의 크기, 비정질과 결정질의 분포 비율 등을 조절할 수 있다.

[0084] 본 발명은 기존 수술에 사용되는 스테인리스 외과 수술용 나이프(scalpel)을 대체하기 위한 비정질 수술용 스카펠(scalpel)을 사용하기 위한 벌크비정질 합금의 가열조건에 따른 비정질과 결정질이 혼재된 합금의 제조방법에 대한 내용으로, 유도 가열을 사용하는 용입(injection) 방식을 사용하여 완전 비정질, 부분 비정질 및 완전 결정질 합금 중 선택되는 하나의 합금으로 제조할 수 있다.

[0085] 비정질 합금은 결정립계 결함이 존재하지 않는 균일한 액상의 조직을 갖는 특성 갖기에 표면을 매끄럽게 제작할 수 있다는 장점이 있고, 이러한 특징은 백내장수술 및 성형수술과 같이 정교한 미세수술(microsurgery)용 스카펠(scalpel)으로 적합하다.

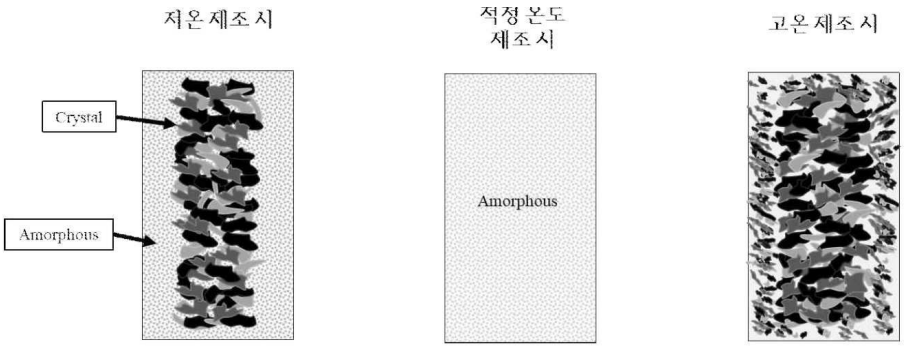
[0086] 특히, 수술 부위와 맞닿는 날 부분을 액상의 조직과 같은 미세구조로 갖게 만드는 경우, 높은 경도 및 매끈한 표면으로 수술 절개 시 더 적은 상처 부위만을 남길 수 있다.

[0087] 본 발명에 따른 제조방법은 온도 조건에 따라 합금의 미세구조를 완전 비정질, 부분 비정질 및 완전 결정질로 제조할 수 있고, 다른 특수 공정 없이도 같은 조성에 외부 및 내부의 미세구조를 조절할 수 있다.

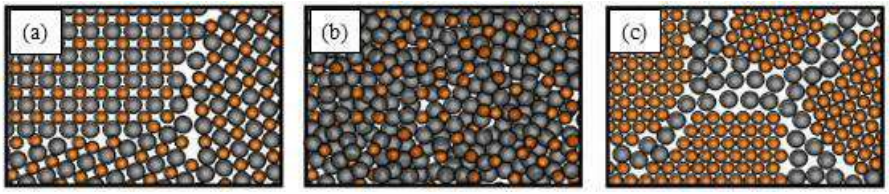
[0088] 이에 의해서, 다른 특수 공정 없이 한 조성으로 비정질 및 결정질의 미세구조를 조절하여 제작할 수 있게 되어 외부에는 경한 조직과 내부에는 연한 조직을 형성시킬 수 있다.

도면

도면1



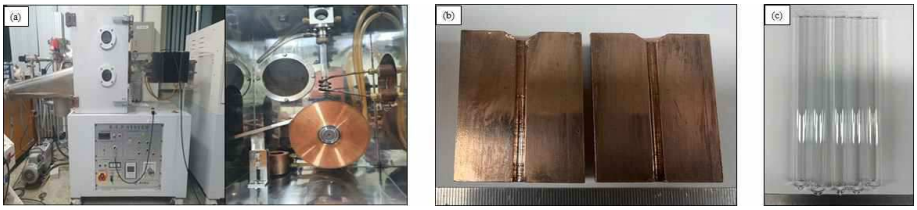
도면2



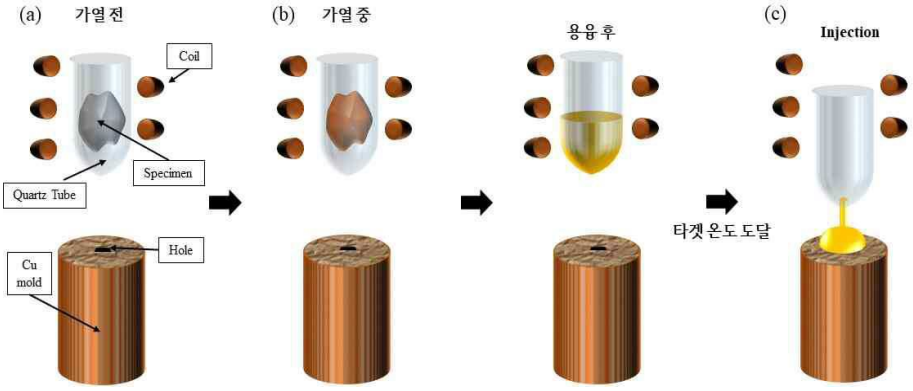
도면3



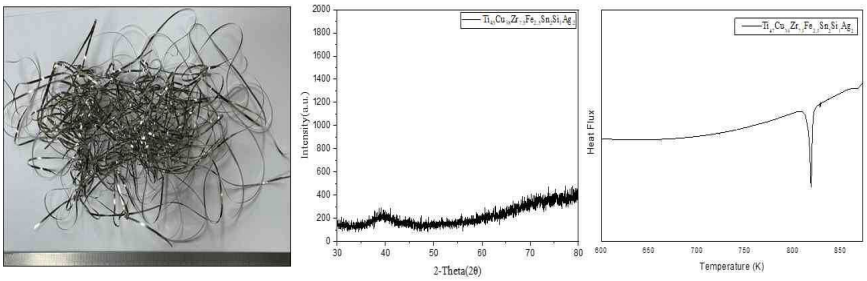
도면4



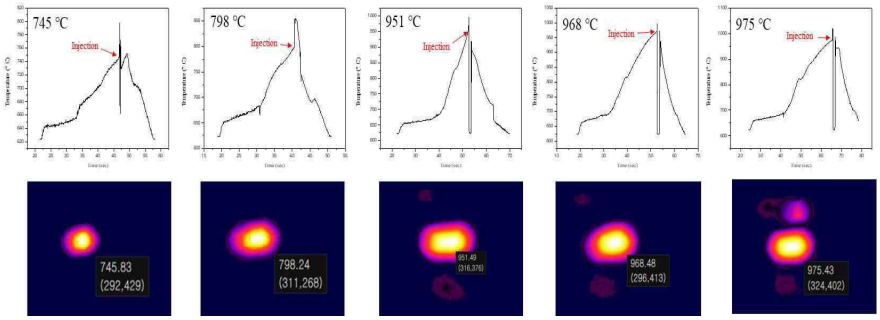
도면5



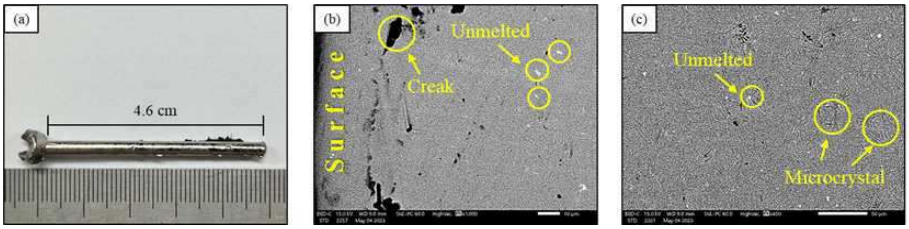
도면6



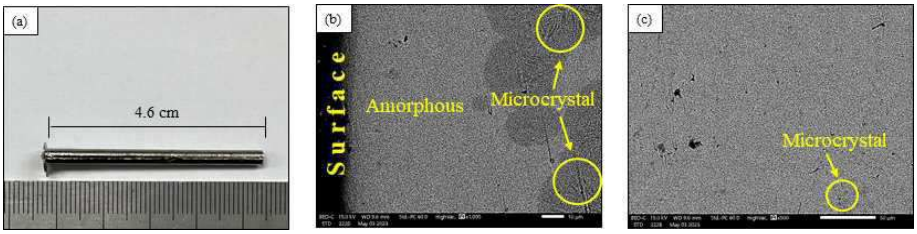
도면7



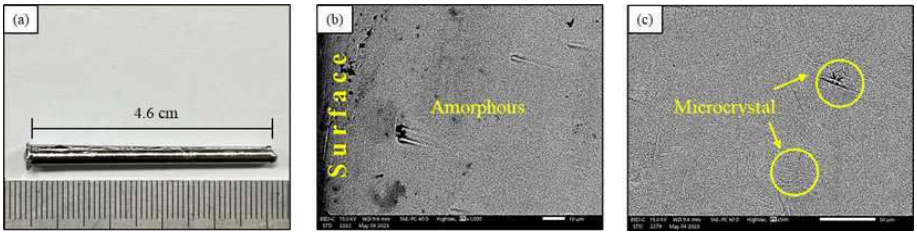
도면8



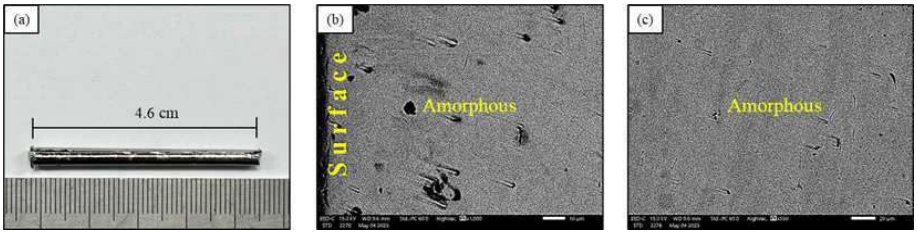
도면9



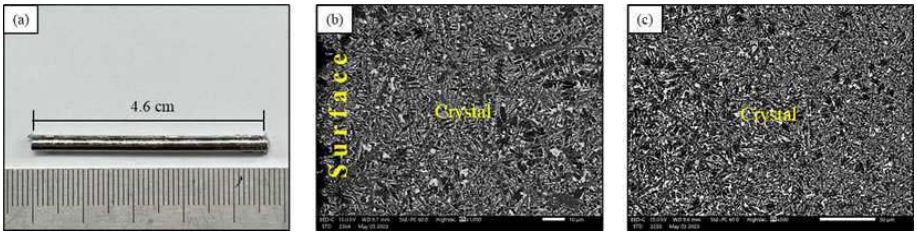
도면10



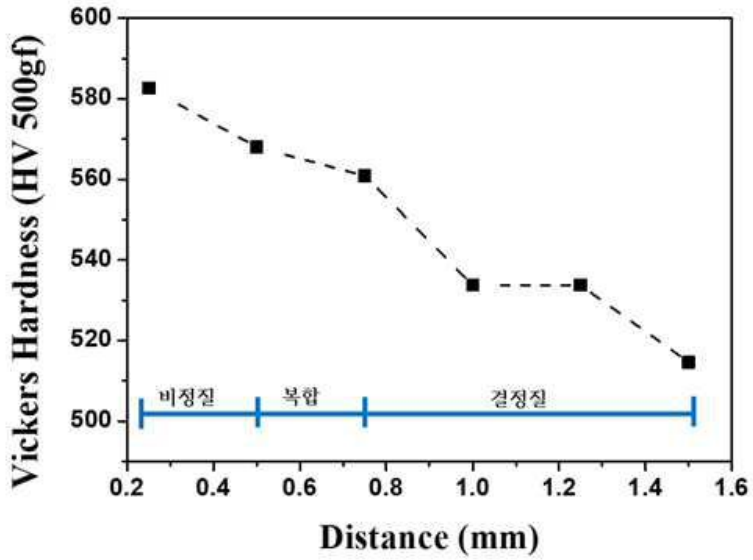
도면11



도면12



도면13


Vickers Hardness (HV 500gf)
600
580
560
540
520
500
비정질
복합
결정질
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
Distance (mm)