



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년08월02일
(11) 등록번호 10-1053756
(24) 등록일자 2011년07월27일

(51) Int. Cl.

B22D 11/00 (2006.01) B22D 23/00 (2006.01)

B22D 27/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7011900

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년01월31일

심사청구일자 2008년01월11일

(85) 번역문제출일자 2004년07월30일

(65) 공개번호 10-2004-0073609

(43) 공개일자 2004년08월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/003026

(87) 국제공개번호 WO 2003/064076

국제공개일자 2003년08월07일

(30) 우선권주장

60/353,152 2002년02월01일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP09323146 A

JP12343205 A

JP13205410 A

US5896642 A

전체 청구항 수 : 총 16 항

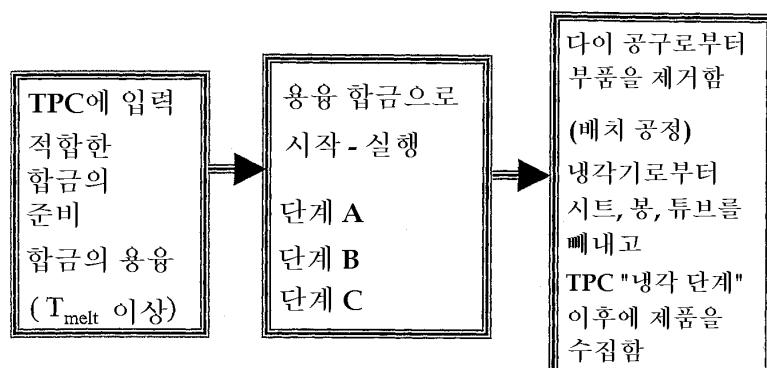
심사관 : 신동혁

(54) 비결정질 합금의 열가소성 주조

(57) 요 약

적합한 유리 형성 합금을 열가소성 주조하기 위한 방법 및 장치가 제공된다. 본 발명의 방법 및 장치는 합금을, 성형 또는 몰딩 단계 동안, 온도 T_{nose} (이 온도에서 결정화에 대한 저항이 최소임)보다 낮고 유리 전이 온도 T_g 보다 높은 열가소성 구역 내의 온도로 유지하는 단계, 및 이어서 주변 온도로 냉각시키는 급냉 단계에 의해 연속식 또는 배치식 공정으로 합금을 열가소성 주조하는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 또한 상기 열가소성 주조 방법에 따라 성형된 제품을 제공한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

비결정질 합금(amorphouse alloy)을 열가소적으로(thermoplastically) 주조하는 방법으로서,

융점(T_m)보다 높은 온도에서 용융 상태의 비결정질 합금을 제공하는 단계;

상기 비결정질 합금의 유리 전이 온도보다 높고 결정화 노우즈 온도(T_{NOSE}) 보다 낮은, 중간 열가소성 성형 온도 범위로 상기 용융된 비결정질 합금을 바로 냉각하는 단계;

상기 비결정질 합금의 온도를 상기 중간 열가소성 성형 온도 범위에서 안정화시키는 단계;

비결정질의 몰딩된 부품을 성형하기 위해, 상기 비결정질 합금을 뉴턴형 점성 유동 상태(Newtonian viscous flow regime)에 유지시키는 성형 압력과 상기 중간 열가소성 성형 온도 범위에서, 상기 비결정질 합금을 성형하는 단계; 및

상기 몰딩된 부품을 주변 온도로 냉각하는 단계

를 포함하되,

상기 결정화 노우즈 온도(T_{NOSE})는 상기 비결정질 합금의 결정화가 최단시간에 일어나는 온도로 정의되며, 상기 중간 열가소성 성형 온도 범위로 상기 용융된 비결정질 합금을 바로 냉각하는 단계는 비결정질 합금의 임계 냉각 속도보다 높은 속도에서 일어나고,

상기 성형 단계는 가열 성형 장치를 사용하여 수행되며, 상기 가열 성형 장치는 팽창 구역(expansion zone)을 포함하고, 상기 팽창 구역은 상기 비결정질 합금의 온도가 상기 결정화 노우즈 온도(T_{NOSE}) 미만이 되도록 상기 용융된 비결정질 합금을 급속 냉각시키도록 설계된 열교환기와, 상기 열교환기의 두께보다 큰 두께를 갖는 팽창 영역을 포함하는 것을 특징으로 하는, 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 가열 성형 장치는 주형(mould), 다이 공구(die tool), 폐쇄된 다이 및 개방-캐비티 다이로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 가열 성형 장치가 상기 비결정질 합금의 유리 전이 온도의 150°C 범위 내의 온도로 유지되는 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 성형 단계에 걸리는 시간이 상기 중간 열가소성 성형 온도 범위로 상기 용융된 비결정질 합금을 바로 냉각하는 단계보다 10배 내지 100배 더 긴 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 성형 압력이 상기 냉각 단계에서 상기 용융된 비결정질 합금에 인가되는 압력보다 10배 내지 100배 더 높은 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 비결정질 합금이 30°C 이상의 초냉각된(supercooled) 액체 영역(ΔT_{SC})을 가지되, 상기 ΔT_{SC} 는, 20°C/분의 조건으로 표준 차분 스캐닝 열량측정(DSC) 스캔을 통해 결정된 값으로서, 상기 비결정질 합금의 결정화 온도(T_x)와 유리 전이 온도(T_g)의 차이로 정의되는 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 초냉각된 액체 영역($\triangle T_{sc}$)이 90°C 이상인 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 비결정질 합금은 Zr과 Ti를 포함하는 합금이고, 상기 Ti 함량과 Zr 함량의 합이 상기 비결정질 합금 조성의 20원자% 이상인 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 비결정질 합금이 Fe계 합금이고, 상기 Fe 함량이 상기 비결정질 합금 조성의 40원자% 이상인 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 성형 장치를 구성하는 재료는 상기 용융된 비결정질 합금보다 열 확산도(thermal diffusivity)가 큰 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 비결정질 합금이 $1,000^{\circ}\text{C}/\text{초}$ 이하의 임계 냉각 속도를 가지며, 상기 열교환기는 1.5mm 이하의 채널 폭을 갖는 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 비결정질의 몰딩된 부품은 1.5% 이상의 탄성 한계를 갖는 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 비결정질의 몰딩된 부품이 5mm 이상의 최소 치수를 가지며, 상기 비결정질 합금은 1000°C 이상의 임계 냉각 속도를 갖는 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 비결정질의 몰딩된 부품이 12mm 이상의 최소 치수를 가지며, 상기 비결정질 합금은 100°C 이상의 임계 냉각 속도를 갖는 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 비결정질의 몰딩된 부품이 100 이상의 아스펙트비(aspect ratio)를 가진 복수의 섹션을 포함하는 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 비결정질의 물딩된 부품이 1.8% 이상의 탄성 한계와 1.0% 이상의 굽힘 연성(bending ductility)를 갖는 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 비결정질의 물딩된 부품이 50MPa 미만의 열 응력을 갖는 것을 특징으로 하는 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 비결정질 합금을 주조하는 새로운 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 그러한 비결정질 합금의 열가소성 주조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 오늘날 사용되는 금속성 합금의 대부분은 소정 형태의 응고 주조에 의해 처리된다. 응고 주조에서, 금속성 합

금은 용융되고 금속 몰드 또는 세라믹 몰드 내에 주조되는데, 여기서 합금은 응고된다. 이어서, 몰드를 벗겨내면 주조된 금속편은 바로 사용되거나 또는 추가 처리될 수 있는 상태이다. 상업적 규모의 주조 공정은 두 가지 군, 즉 소모성(expendable) 몰드 공정 및 영구(permanent) 몰드 공정으로 대별된다. 소모성 몰드 공정에서는, 내화물 셀을 몰드로서 사용하는 외피 주조(investment casting)에서와 같이, 몰드는 단 1회 사용된다. 영구 몰드 공정에서는, 다중 주조를 위해 금속 몰드 또는 흑연 몰드가 반복적으로 사용된다.

[0003] 영구 몰드 공정은 몰드를 충전하는 데 이용하는 메커니즘의 형태에 의해 분류될 수 있다. 한 가지 형태의 영구 몰드 주조에서, 용융 금속을 중력 또는 비교적 작은 금속 압력 헤드 하에 몰드에 공급한다. 다이 캐스팅이라 칭하는 또 다른 형태에서, 예를 들면 유압 피스톤을 이용하여 일반적으로 500psi(평방인치당 파운드) 이상의 비교적 높은 압력 하에 용융 금속을 다이-캐스팅 몰드에 공급한다. 그러한 공정에서 용융 금속은 몰드의 내부 표면에 의해 구획되는 형상으로 강제 성형된다. 상기 형상은 영구 몰드 주조로 용이하게 얻어지는 것보다 더 복잡할 수 있다. 그것은 금속을 다이-캐스팅 몰드의 복잡한 형상을 가진 부분, 예를 들면, 깊은 리세스(deep recess)로 강제 주입할 수 있기 때문이다. 다이 캐스팅 몰드는, 응고된 물품을 노출시켜 몰드로부터 응고된 물품을 쉽게 빼낼 수 있도록 몰드의 절반이 분할될 수 있게 되어 있는 분할 몰드형 설계(split-mold design)인 것이 보통이다.

[0004] 고속 다이캐스팅 기계가 개발되었는 바, 그 결과 소비재 및 산업용 물품에 사용되는 여러 가지 소형 주조 금속 부품이 다이캐스팅에 의해 제조된다. 그러한 다이캐스팅 기계에서, 용융 금속의 장입물 또는 "숏(shot)"은 용점 이상으로 가열되어 적어도 수천 psi의 피스톤 압력 하에 폐쇄형 다이 내에 주입된다. 상업적 기계에서는, 앞서 주조된 부품이 냉각되어 다이로부터 제거되고 상기 다이는 윤활제로 코팅되어 다음 번 사용을 위해 준비되는 동안 부가적 부품이 주조될 수 있도록 여러 개의 다이 세트를 사용할 수 있다.

[0005] 이러한 방법이 비교적 높은 처리 속도로 부품을 제조하는 데 효과적이지만, 이 기술에는 본래 여러 가지 문제가 있다. 예를 들면, 상업적 다이캐스팅 기계에서 금속을 다이캐스팅 몰드 내에 강제 주입할 때, 금속은 처음에 반대측 몰드 벽에 맞대어 응고된다. 그 결과, 다이캐스트되는 물품의 표면에서의 난류(turbulent flow)로 인한 결함이 형성된다. 또한, 응고되지 않은 액체가 응고된 금속의 고체 셀 내부에 갇히면 다이캐스팅 몰드의 중심선을 따라 수축 캐비티 또는 기공이 형성되는 경향이 있다.

[0006] 부가하여, 금속은 고압 하에 고속으로 다이 내에 공급되기 때문에, 용융 금속은 난류 상태에 있다. 사실상 많은 응용에서 다이를 채우는 데에 금속의 미세화(atomized) "스프레이"를 이용한다. 이러한 난류 작용은 응고되는 금속 내에 갇혀 기공을 생성하는 가스로 인해 주조 부품의 표면뿐 아니라 주조 부품의 중심에서 불연속성(discontinuity)을 야기한다. 액체 금속의 미세화는 또한 부품 내에 내부 경계를 형성하여 최종 물품을 약화시킨다. 따라서, 전반적으로 다이캐스팅에 의해 비교적 견고성(soundness)이 낮고, 그에 따라 기계적 성질이 비교적 불량한 다공성 부품이 제조된다. 그 결과, 다이캐스트 부품은 높은 기계적 강도와 성능이 요구되는 용도에는 통상 사용되지 않는다.

[0007] 비결정질 합금(유리 형성 합금 또는 금속성 유리 합금)은 원자 구조면에서 종래의 결정성 합금과 다르며, 그 원자 구조는 종래 결정성 합금의 원자 구조가 갖는 전형적인 장거리형 규칙적 패턴이 결여되어 있다. 비결정질 합금은 일반적으로 용융 합금을 결정상의 용융 온도 이상으로부터 비결정상의 "유리 전이 온도"보다 낮은 온도로 냉각하되, 합금 결정의 핵형성(nucleation) 및 성장을 피할 수 있는 "충분히 빠른" 냉각 속도로 냉각함으로써 처리되고 성형된다. 그 자체로, 비결정질 합금에 대한 처리 방법은, 비결정상을 확실히 형성하기 위해, "임계 냉각 속도(critical cooling rate)"라고도 칭하는 "충분히 빠른 냉각 속도"를 정량화하는 것에 관심이 주어졌다.

[0008] 초기 비결정질 합금에 대한 "임계 냉각 속도"는 10^6 °C/초 수준의 매우 높은 속도였다. 종래의 주조 공정은 그와 같이 높은 냉각 속도에는 적합하지 않았으므로 용융 스판 방법(melt spinning) 및 평면 유동 주조법(planar flow casting)과 같은 특수 주조 공정이 개발되었다. 용융된 합금으로부터 열을 추출하는 데 활용 가능한 시간이 극히 짧기 때문에(10^{-3} 초 이하 수준), 초기 비결정질 합금은 또한 크기면에서 적어도 1차원에 제한되었다. 예를 들면, 이러한 종래 기술을 이용해서는 초박판 및 리본(두께가 25μm 수준인 것)만이 성공적으로 제조되었다.

[0009] 이러한 비결정질 합금에 대한 임계 냉각 속도의 요건으로 인해 비결정질 합금으로 만들어지는 부품의 크기가 엄격히 제한되기 때문에, 별크 물체 및 물품에서의 초기 비결정질 합금의 용도는 비결정질 합금 재료의 여러 가지 우수한 성질에도 불구하고 제한되어 왔다. 수년간에 걸쳐 "임계 냉각 속도"는 비결정질 합금의 화학적 조성과

매우 깊은 함수 관계를 갖는 것으로 판정되어 왔다. (여기서, "조성"이라는 용어는 비결정질 합금 내의 산소와 같은 우발적 불순물을 포함한다). 따라서, 임계 냉각 속도가 훨씬 낮은 새로운 합금 조성이 추구되어 왔다.

[0010] 과거 10년간, 몇 가지 벌크-옹고형(bulk-solidifying) 비결정질 합금(벌크-금속성 유리 또는 벌크 비결정질 합금) 시스템이 개발되었다. 그러한 합금의 예는 미국특허 제5,288,344호; 제5,368,659호; 제5,618,359호; 및 제5,735,975호에 제시되어 있으며, 이들 특허문헌은 참고로서 본 명세서에 포함된다. 이들 비결정질 합금 시스템은 수°C/초로 낮은 임계 냉각 속도를 특징으로 하며, 이로 인해 이전에 얻을 수 있었던 것보다 훨씬 큰 벌크 비결정상 물체의 처리 및 성형이 가능하다.

[0011] 벌크-옹고형 비결정질 합금에서 낮은 "임계 냉각 속도"를 활용할 수 있음에 따라, 비결정상을 갖는 벌크 물품을 형성하는 데에 종래의 주조 공정을 적용할 수 있게 되었다. "열 유동" 방정식 및 간단한 근사치를 이용하여, 임계 냉각 속도는 비결정상 물품의 "임계 주조 치수(critical casting dimension)", 즉 비결정상을 유지하는 물품에 대한 최대 주조 가능 치수에 상관 관계를 가질 수 있다. 예를 들면, "임계 주조 치수"의 정의는 비결정상 물품의 형상에 따라 변동되며, 그에 따라 긴 봉의 경우에 최대 주조 가능 직경이 되고, 판에 있어서는 최대 주조 가능 두께가 되며, 파이프 및튜브에 있어서는 최대 주조 가능 벽 두께가 된다.

[0012] 상대적으로 낮은 "임계 냉각 속도" 이외에도 벌크-옹고형 비결정질 합금은, 참고로서 본 명세서에 포함되는 미국특허 제5,711,363호에 기재된 바와 같이, 다이 캐스팅 공정에서 사용하는 것을 특히 유리하게 만드는 여러 가지 부가적 성질을 가진다. 예를 들면, 벌크-옹고형 비결정질 합금은 종종 깊은 공용 조성물(eutectic composition)에 인접하여 발견되며, 따라서 이들 물질에 대한 다이캐스팅 조작에 수반되는 온도는 비교적 낮다. 그 밖에도, 고온으로부터 냉각하면, 그러한 합금은 합금 응고에 관한 종래의 개념에서의 액체-고체 변환을 일으키지 않는다. 사실상, 벌크-옹고형 비결정질 합금은 온도가 상승함에 따라 점도는 점점 증가되어, 마침내 그들 합금은 대부분의 목적에서 고체(종종 과냉각 액체로 설명되기도 하지만)로서 작용할 만큼 높은 점도를 갖게 된다. 벌크-옹고형 비결정질 합금에서는 액체-고체 변환이 일어나지 않기 때문에, 응고 온도에서 급격하고 불연속적인 체적 변화가 일어나지 않는다. 종래의 합금으로 만들어진 다이캐스트 물품에서 대부분의 중심선 수축 및 다공성을 유도하는 것은 이러한 체적 변화이다. 벌크-옹고형 비결정질 합금에 체적 변화가 없는 결과로서, 이 재료로 제조된 다이캐스트 물품은 종래의 다이캐스트 물품에 비해 더 높은 야금학적 견고성과 품질을 가진다.

[0013] 벌크-옹고형 비결정질 합금이 응고 주조의 기본적 결합에 대해, 특히 전술한 바와 같이 다이캐스팅 및 영구 몰드 주조 공정에 대한 몇 가지 개선을 제공하지만, 여전히 해결해야 하는 과제가 있다. 첫째, 더욱 큰 벌크 물체 및 벌크-옹고형 비결정질 합금의 물품의 제조에 대한 요구가 있고, 또한 이들 물품을 더욱 넓은 범위의 합금 조성으로 제조할 필요성이 있다. 임계 주조 치수가 큰 벌크-옹고형 비결정질 합금으로 현재 이용할 수 있는 것은 엔지니어링이나 비용 측면에서 반드시 최적화하지 않아도 되는 금속을 기재로 한 합금 조성물의 몇 가지 군에 제한되어 있다. 따라서, 이러한 조성의 한계를 극복해야 하는 필요성이 가중되고 있다.

[0014] 벌크-옹고형 비결정질 합금의 처리 및 성형에 대한 종래의 기술에서, 열역학적 용융 온도 이상의 온도에서 유리 전이 온도 미만으로 용융 합금을 냉각시키는 것은 1단계 단조로운 냉각 조작을 이용하여 실현되어 왔다. 예를 들면, 주변 온도에서 금속 몰드(동, 강, 텅스텐, 몰리브덴, 이들의 복합체, 또는 그 밖의 고전도성 재료로 만들어진 것)를 활용하여 용융 합금으로부터의 열 추출을 촉진하고 가속화시킨다. 따라서, 종래 기술에서, 임계 냉각 속도와 "임계 주조 치수" 사이의 상관 관계는 1단계 단조로운 냉각 공정을 기초로 한다. 그에 따라 종래 기술의 공정은 "임계 주조 치수"에 엄격한 제한을 가하며, 더 큰 벌크 물체 및 벌크-옹고형 비결정질 합금의 더 넓은 범위의 물체를 성형하는 데 적합하지 않다.

[0015] 벌크-옹고형 비결정질 합금의 1단계 냉각 조작은 또한 용융 온도 이상에서 유리 전이 온도 미만으로 급격한 온도 하강으로 인해, 반대측 몰드 벽에 맞대어 고체 셀의 신속한 형성을 시작시킨다. 이 응고 셀은 용융 표면에 인접한 용융 합금의 흐름을 지연시키며 매우 미세한 다이 특징의 복제(replication)를 제한한다. 그 결과, 특히 복잡하고 정밀도가 높은 부품의 제조에서, 합금이 응고되기 이전에 합금 재료가 다이 내에 충분히 도입되는 것을 보장하기 위해 용융 합금을 고속 및 고압 하에 다이 내에 주입하는 것이 종종 필요하다. 고압 다이캐스팅 조작에서와 같이 금속이 고압 하에 고속으로 다이에 공급되기 때문에, 용융 금속은 난류 상태에 있다. 사실상, 많은 용융에서, 다이를 충전하기 위해서 용융된 벌크-옹고형 비결정질 금속의 미세화 "스프레이"가 이용된다. 종래의 재료를 사용하는 고압 다이캐스팅 공정에서와 같이, 이러한 난류 작용은 주조 부품의 표면뿐 아니라 부품의 중심에서도, 응고되는 금속 내에 가스가 갇혀 다공성을 발생함에 따른 불연속성을 야기한다. 액체 금속의 미세화는 또한 부품 내에 내부 경계를 생성하여 최종 물품을 약화시킨다. 마지막으로, 상기 난류는 유동 패턴

에 전단 밴드 및 톱니 모양을 생성한다.

[0016] 따라서, 비결정질 금속의 주조에 대한 접근 방법으로서, 대형이면서 고품질, 고정밀도인 복합체 부품의 신속한 생산을 가능하게 하는 개선된 접근 방법이 요구된다.

발명의 상세한 설명

[0017] 본 발명은 적합한 유리 형성 합금의 열가소성 주조 방법 및 열가소성 주조를 구현하는 장치의 제공을 목적으로 한다. 또한 본 발명은 그러한 열가소성 주조 방법에 의해 제조되는 비결정질 합금의 물품을 포함한다.

[0018] 일 실시예에서, 본 발명은 먼저 합금을 중간 열가소성 성형 온도로 냉각하는 단계(단계 A); 및 이어서 몰딩 단계(단계 B)에서 열화(thermalizing)시키고 합금 온도를 거의 일정하게 유지하며 균일한 공간적 프로파일을 유지하는 한편, 동시에 제품을 성형하는 단계를 포함하는 연속 공정에서 벌크-응고형 비결정질 합금을 열가소성 방식으로 주조하는 방법 및 장치를 제공한다. 단계 B에 이어서 최종 급냉(quenching) 단계(단계 C)가 수행되는데, 이 단계에서 최종 주조 제품은 주변 온도로 냉각된다. 상기와 같은 실시예에서, 열가소성 성형 온도는 유리 전이 온도보다 높은 범위인 열가소성 구역에 들어가도록 선택되며, 그 결과 액체의 유동학적 성질을 이용하여 실제적 압력 및 합금 결정화를 피할 수 있는 짧은 시간 간격으로 합금 성형이 이루어지도록 할 수 있다.

[0019] 또 다른 실시예에서, 열가소성 주조는 배치 공정(batch process)을 이용한다.

[0020] 또 다른 실시예에서, 단계 B에서 사용하는 열가소성 성형 온도는 유리 전이 온도보다 높지만, 결정화 온도 T_{nose} 보다 낮으며, 여기서 T_{nose} 는 결정화가 가장 빠르에 진행되고 가장 짧은 시간에 일어나는 온도이다. T_{nose} 보다 낮은 온도에서 결정화 이전에 활용 가능한 시간, $t_x(T)$ 는 온도에 의존하며 온도를 낮춤에 따라 지속적으로 증가된다. 그러한 실시예에서, 열가소성 성형 온도를 적절히 선택함으로써 결정화 개시 시점을 최소 결정화 시간, T_{nose} 보다 훨씬 긴 시간으로 변위시켜 충분한 몰딩 시간이 가능해진다.

[0021] 또 다른 실시예에서, 합금은 가열된 주형(mould) 또는 공구 다이(tool die)에서 성형된다. 그러한 실시예에서, 주형 또는 공구 다이는 합금의 유리 전이 온도의 150°C 이내로 유지하는 것이 바람직하다. 그러한 실시예에서, 액체 합금은 주형 또는 공구 다이와 평형을 이루며 주형 또는 공구 다이의 온도와 동일하게 거의 균일한 온도에 도달한다. 일 실시예에서, 주형 또는 다이는 가스 냉각 시스템과 같은 적극적 냉각(active cooling) 및 다이 온도를 일정하게 유지하는 데 이용되는 적극적 가열을 구비한 퍼드백 제어 시스템을 통해 온도 제어된다.

[0022] 또 다른 실시예에서, 단계 A에서의 주형 또는 공구 다이의 온도는 T_g 의 약 150°C 이내로 유지되며, 단계 B에서의 주형 또는 공구 다이의 온도도 T_g 의 약 150°C 이내로 유지된다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, 단계 A에서의 주형 또는 공구 다이의 온도는 T_g 의 약 50°C 이내로 유지되며, 단계 B에서의 주형 또는 공구 다이의 온도도 T_g 의 약 50°C 이내로 유지된다.

[0023] 또 다른 실시예에서, 단계 A에서의 주형 또는 공구 다이의 온도는 단계 B에서의 주형 또는 공구 다이의 온도보다 높은 온도로 유지된다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, 단계 B에서의 주형 또는 공구 다이의 온도는 단계 A에서의 주형 또는 공구 다이의 온도보다 높은 온도로 유지된다.

[0024] 또 다른 실시예에서, 단계 B에서 걸리는 시간은 단계 A에서 걸리는 시간보다 약 5배 내지 15배 더 길다. 바람직한 일 실시예에서, 단계 B에서 걸리는 시간은 단계 A에서 걸리는 시간보다 약 10배 내지 100배 더 길다. 또 다른 바람직한 실시예에서, 단계 B에서 걸리는 시간은 단계 A에서 걸리는 시간보다 약 50 내지 500배 더 길다.

[0025] 또 다른 실시예에서, 단계 B에서 과냉된 용융체에 가해지는 압력은 단계 A에서 용융 금속에 가해지는 압력보다 약 5배 내지 15배 더 높다. 또 다른 실시예에서, 단계 B에서 과냉된 용융체에 가해지는 압력은 단계 A에서 용융 금속에 가해지는 압력보다 약 10배 내지 100배 더 높다. 또 다른 실시예에서, 단계 B에서 과냉된 용융체에 가해지는 압력은 단계 A에서 용융 금속에 가해지는 압력보다 약 50배 내지 500배 더 높다.

[0026] 또 다른 실시예에서는, 단계 B에서, 과냉된 합금의 전방단은 도그테일(dog-tail) 내에 도입되고, 그 후 이 공구는 연속적으로 비결정질 합금의 물품을 빼내는 데 활용된다.

[0027] 또 다른 대안적 예에서, 용융 합금은 주형의 온도와 동일하게 거의 균일한 용융 온도를 얻는 데 적합한 시간 동안 주형 또는 공구 다이 내에 유지된다. 바람직한 일 실시예에서, 몰딩 시간은 약 3초 내지 200초 범위, 보다

바람직하게는 약 10초 내지 100초 범위로 유지된다.

[0028] 또 다른 대안적 예에서, 주형 또는 다이 공구를 통한 액체 합금의 유속은 일정한 소망의 속도 또는 변형률 (constraint rate)로 유지된다. 바람직한 일 실시예에서, 변형률은 약 0.1s^{-1} 내지 100s^{-1} 범위로 유지된다.

[0029] 또 다른 대안적 실시예에서, 용융 합금을 공구를 통해 이동시키기 위해 압력이 사용된다. 그러한 실시예에서, 압력은 바람직하게 약 100MPa 미만의 값, 보다 바람직하게는 약 10MPa 미만의 값으로 유지된다.

[0030] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 주형 또는 다이 공구는 다음 중 어느 하나이다: 영구 또는 소모성 주형, 폐쇄 다이 또는 폐쇄 캐비티(closed-cavity) 다이, 및 개방 캐비티(open-cavity) 다이.

[0031] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 2차원 비결정질 합금 제품을 연속 생산할 수 있는 압출 다이를 제공한다. 그러한 실시예에서, 2차원 제품은 시트, 판, 봉, 튜브 등일 수 있다. 바람직한 일 실시예에서, 상기 제품은 두께가 약 2cm 이하인 시트 또는 판이거나, 직경이 약 1m 이하이고 벽 두께가 약 5cm 이하인 튜브이다.

[0032] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 유리 합금의 열가소성 주조를 위한 다이 공구를 제공한다. 그러한 실시예에서, 액체의 중심선 온도를 T_{nose} 에서의 결정화 "노우즈(nose)" 미만으로 신속히 낮출 수 있도록 액체를 냉각하는 역할을 하는 얇은 좁혀진 단면적 내의 결정화 구역 또는 열교환기를 통과하여 용융체가 급속히 냉각되고, 이어서 용융체는 더 두꺼운 공구의 부분으로 팽창되는, 팽창 구역(expansion zone)을 다이 공구는 포함한다. 그러한 실시예에서, 상기 좁혀진 구역은 약 0.1mm 내지 5mm의 두께를 가지며, 상기 팽창 구역은 약 1mm 내지 5cm의 두께를 갖는 것이 바람직하다.

[0033] 본 발명의 또 다른 대안적 실시예에서, 다이 공구는 용융체 접촉을 유지하기 위한 거칠기 처리된 입구 표면 및 다이와 용융체 사이에서 경계선 슬립(boundary slip)을 허용하기 위한 연마된 출구 표면을 가진다. 그러한 실시예에서, 상기 슬립을 촉진하기 위해 출구에 윤활제가 사용된다.

[0034] 또 다른 실시예에서, 팽창 구역은 또한 용융체의 슬립 방지를 촉진하기 위해 거칠기 처리된 표면을 가진다. 그러한 일 실시예에서, 팽창 구역은 약 60도 미만의 피치 각(pitch angle), 바람직하게는 약 40도 미만의 피치 각을 가진다.

[0035] 또 다른 실시예에서, 다이는 최종 제품을 꺼내기 위해 개방될 수 있는 분할된 주형 다이이다.

[0036] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 비결정질 합금은 Zr-Ti 합금이고, 여기서 Ti와 Zr 함량의 합은 상기 합금의 적어도 약 20원자%이다. 본 발명의 보다 바람직한 실시예에서, 비결정질 합금은 Zr-Ti-Nb-Ni-Cu-Be 합금이고, 여기서 Ti와 Zr 함량의 합은 상기 합금의 적어도 약 40원자%이다. 본 발명의 또 다른 보다 바람직한 실시예에서, 비결정질 합금의 조성은 Zr-Ti-Nb-Ni-Cu-Al 합금이고, 여기서 Ti와 Zr 함량의 합은 상기 합금의 적어도 약 40원자%이다.

[0037] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 비결정질 합금은 Fe계 합금이고, 여기서 Fe 함량은 상기 합금의 적어도 약 40원자%이다.

[0038] 또 다른 실시예에서, 상기 제공된 비결정질 합금은 약 $1,000^\circ\text{C}/\text{초}$ 이하의 임계 냉각 속도를 가지며, 상기 열교환기는 약 1.5mm 미만의 채널 폭을 가진다. 본 발명의 또 다른 실시예에서, 상기 제공된 비결정질 합금은 약 $100^\circ\text{C}/\text{초}$ 이하의 임계 냉각 속도를 가지며, 상기 열교환기는 약 5.0mm 미만의 채널 폭을 가진다.

[0039] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 상기 열가소성 주조 방법 또는 장치에 의해 제조된 제품을 제공한다. 상기 제품은 다음을 포함하는 임의의 장치일 수 있다: 손목 시계, 컴퓨터, 셀폰, 무선 인터넷 장치 또는 기타 전자 제품의 케이스; 나이프, 외과용 메스(scalpel), 의료용 삽입물(implant), (orthodontics) 등의 의료 기구; 또는 골프 클럽, 스키 용품, 테니스 라켓, 야구 배트, 스쿠바(SCUBA) 용품 등과 같은 스포츠 상품.

[0040] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 비결정질 합금 조성물의 임계 냉각 속도가 약 $1,000^\circ\text{C}$ 이상인 비결정질 합금 물품을 제공하며, 상기 비결정질 합금 물품은 약 2mm 이상, 바람직하게는 약 5mm 이상, 더욱 바람직하게는 약 10mm 이상의 최소 치수를 가진다.

[0041] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 비결정질 합금 조성물의 임계 냉각 속도가 약 100°C 이상인 비결정질 합금 물품을 제공하며, 상기 비결정질 합금 물품은 약 6mm 이상, 바람직하게는 약 12mm 이상, 더욱 바람직하게는 약 25mm 이상의 최대 임계 주조 두께 치수를 가진다.

[0042] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 비결정질 합금 조성물의 임계 냉각 속도가 약 10°C 이상인 비결정질 합금 물품

을 제공하며, 상기 비결정질 합금 물품은 약 20mm 이상, 바람직하게는 약 50mm 이상, 더욱 바람직하게는 약 100mm 이상의 최대 임계 주조 치수를 가진다.

[0043] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 아스펙트비(aspect ratio)가 약 10 이상, 바람직하게는 약 100 이상인 단면을 포함하는 비결정질 합금 물품을 제공한다.

[0044] 또 다른 실시예에서, 상기 합금 제품은 약 1.5% 이상, 보다 바람직하게는 약 1.8% 이상의 탄성 한계를 가지며, 더욱 바람직하게는 약 1.8% 이상의 탄성 한계와 적어도 약 1.0%의 굽힘 연성(bending ductility)을 가진다.

[0045] 또 다른 실시예에서, 상기 제품은 약 10μm 미만 크기의 기능적 표면 특성을 가진다.

실시예

[0066] 본 발명은, 성형 중에 비결정성 합금을 준 플라스틱 상태로 유지하기 위해 처리를 행하는 동안 액체 비결정성 합금의 온도, 압력 및 변형률을 조절함으로써 벌크 금속성 글라스(비결정성 합금)를 단일화된 고품질의 순성형 부분(net shape part)으로 처리하기 위한 방법 및 장치를 제공하며, 본 명세서에서는 이 공정을 열가소성 주조(TPC)라 칭한다.

[0067] 본 발명은 과냉각된 유리 형성 액체가 결정화를 일으키는 시간, $t_x(T)$ 는 결정성 고체상(또는 상 혼합)의 융점, T_m 보다 낮은 온도에서, 액체 합금이 동결된 고체로 바뀌는 유리 전이 온도, T_g 까지 액체가 냉각될 때 체계적이고 예상할 수 있는 방식으로 변동된다는 관찰에 기초한다.

[0068] 결정화 시간의 이러한 변동은 시간-온도-결정 변환 다이어그램(TTT-다이어그램) 또는 연속-냉각-결정 변환 다이어그램(CCT-다이어그램)을 이용하여 야금학 문헌에 자주 설명된다. 본 발명에서는 TTT-다이어그램에 초점을 맞출 것이다. TTT-다이어그램의 예시적 개략도가 도 2에 제시되어 있다. 도시한 바와 같이, TTT-다이어그램은 과냉각된 액체의 소정의 처리 온도 T (T_m 과 T_g 사이)에서 액체의 규정된 겸출가능 체적 분율(일반적으로 약 5%)을 결정화하는 데 요구되는 시간, $t_x(T)$ 의 도표이다. TTT-다이어그램은 액체를 용융하고(T_m 이상), 과냉각된 범위에서 선택된 온도, T 로 비교적 신속히 냉각한 다음, 결정화가 시작되기 전 경과된 시간을 측정함으로써 직접 측정된다. 그러한 다이어그램은 많은 유리 형성 합금에 대해 측정되었다. 그러한 다이어그램의 결정화 영역은 "C-형상"의 특징을 갖는다.

[0069] 도 2 및 도 3에 도시한 바와 같이, 결정화를 위한 시간은 T_g 와 T_m 사이의 중간쯤에 해당하는 T_{nose} 라 불리는 온도에서 최소값을 나타내며, 이하 이것을 간단히 t_x 라 칭한다. 이 최소 시간을 $t_x(T)$ 로 주어지는 TTT-다이어그램의 단일 대표적 파라미터라 칭하며, t_x 의 측정예를 이하에 제시한다. T_{nose} 보다 높거나 낮은 온도에서, 결정화를 위해 필요한 시간은 급속히 증가된다. 따라서, 일단 T_{nose} 미만으로 냉각되면 t_x 보다 짧은 시간에 액체를 결정화하는 데 필요한 시간은 온도가 내려감에 따라 증가할 것이고 일반적으로 t_x 보다 훨씬 길어져서 결정화의 위험이 없이 t_x 를 훨씬 벗어난 시간 동안 연장된 처리가 가능해진다.

[0070] T_{nose} 보다 낮은 온도에서 액체를 처리하기 위해서는 고압 또는 응력 하에 액체를 성형해야 한다. 필요한 응력 또는 압력은 액체의 유동학적 성질에 좌우된다. 벌크 금속성 유리 형성 액체는 T_{nose} 보다 충분히 낮은 온도에서 매우 유동적 상태를 유지하며 실질적인 시간(1-300초) 내에 비교적 낮은 압력(예를 들면 1-100MPa)으로 성형될 수 있다. 본 발명자들은 이러한 특징이 벌크-응고형 비결정질 합금의 특징적인 "C"-형상을 동시에 이용함으로써 다단계 냉각 조작이 설계되는 응고 주조 공정에서 활용될 수 있다는 놀라운 사실을 발견했다. 벌크 유리 형성 액체의 접도 및 유동학적 성질의 측정은 측정된 TTT-다이어그램에서 얻어지는 데이터와 함께 본 발명의 실행에 대한 기초를 이룬다. 구체적으로, TTT-다이어그램의 특징적인 "C"-형상은 유리 형성 액체가 갖는 접도의 온도 의존성과 함께 다단계 온도 냉각 이력을 이용하는 공정의 설계에 순차적으로 하기 사항을 가능하게 한다:

[0071] (1) T_m 보다 높은 온도에서 T_{nose} 미만의 온도 T 로 비교적 빨리 냉각함으로써 결정화를 피하고, 그 결과 이 초기 냉각 단계중에 결정화를 피할 수 있는 것;

[0072] (2) 열가소성 형성 온도에서 합금의 결정화를 피하는 편리한 시간 내에 액체를 형성하기 위한 적당한 압력을 이용하여 T_g 와 T_{nose} 사이의 열가소성 성형 온도 T 에서 열가소성 성형 조작을 행하는 것. 상기 공정은 $t_x(T)$ 보다 짧은 시간에 실행됨.; 및

- [0073] (3) 제품을 열가소성 성형 온도로부터 주변 온도로 냉각시키는 최종 냉각 단계를 이용하여 실질적으로 비결정질인 제품을 회수하는 것.
- [0074] 본 발명은 TTT(시간-온도-변형) 다이어그램의 구체적 형태를 이용한다. 이 형태는 처리하고자 하는 특정 합금에 좌우된다. 또한, TTT-다이어그램은 동일하거나 유사한 "임계 냉각 속도" 또는 임계 주조 치수를 가진 것으로 간주되는 합금 내에서도 실질적 변동을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 초기 냉각 단계가 TTT-다이어그램 노우즈에서 결정화를 피하도록 설계되어 있기 때문에, 이 단계가 완결되면 성형 조작은 핵형성을 위한 최소 시간에 의해 더 이상 제한되지 않는다. 그 결과, 본 발명의 다단계 조작은 단일 단계 공정의 "임계 주조 치수" 한계를 극복하는 데 활용할 수 있다. 이것은 주어진 비결정질 합금에 대해 단일 단계 주조 조작이 허용하는 것 보다 더 두꺼운 섹션을 주조할 수 있는 능력을 가져온다. 달리 말하면, 본 발명의 방법은 1단계 단조로운 냉각 공정에서 주변 온도 몰드로 주조할 때 일어나는 임계 치수 한계라고 이제까지 인식한 것을 극복할 수 있게 한다. 이 다단계 공정은 주어진 유리-형성 합금에 대한 임계 주조 치수를 확장할 수 있게 한다. 이것은 다른 경우 한계인 유리 형성 액체의 가공성을 높이고 실제적인 응용에 이용할 수 있는 비결정질 금속의 범위를 유의적으로 확장하는 데 이용할 수 있다.
- [0075] 나아가, 본 발명은 또한 소정 온도 범위에서 압력 및/또는 변형률 프로파일을 제어함으로써 비결정질 합금을 더 밀접한 허용공차 및 훨씬 구체화된 몰드 특성의 복제와 함께 훨씬 높은 아스팩트비를 가진 고품질 물품으로 성형할 수 있음을 인식한다. 종합하면, 본 발명의 방법은 뛰어난 견고성, 일체성 및 기계적 성질을 가진, 고품질이고 고정밀도인 실질적으로 비결정질 순형상 부품의 제조를 가능하게 한다. 여기서 말하는 "실질적으로 비결정질인"이란 비결정질 원자 구조를 가진 물품의 적어도 50체적%, 바람직하게는 0 적어도 90체적%, 가장 바람직하게는 적어도 99체적%를 갖는 주조된 최종 물품이라 정의된다. 이러한 결론의 구체적 근거는 이하에 제시되는 방법의 특정예 및 바람직한 실시예를 통해 더욱 명백해질 것이다.
- [0076] 본 발명의 기본적 방법의 일 실시예가 도 1의 플로차트 및 도 2에 그래프로 제시되어 있다. 제1 단계에서, 먼저 적합한 벌크-응고형 합금을 열역학적 융점(T_m)보다 높은 온도에서 용융시켜 비결정질 합금의 용융된 공급물을 형성한다. 비결정질 합금의 특정 예가 본 응용에서 논의될 것이지만, 결정화 노우즈 T_{nose} 와 유리 전이 온도 T_g 사이에서 냉각되면 열가소성 성형 구역에서 안정화되어 상기 합금을 처리하는 데 충분한 시간 동안 이 열가소성 상태로 유지되는 임의의 벌크-응고형 또는 벌크-금속성 유리 합금이 본 발명에서 활용될 수 있음을 이해해야 할 것이다. 그러한 벌크-응고형 비결정질 합금의 예시적 실시예는, 예를 들면, 미국특허 제5,288,344호 및 제5,368,659호에 기재되어 있으며, 이들 특허문헌은 참고로서 본 명세서에 포함된다.
- [0077] 초기 가열 및 용융 단계에 이어서, 용융된 합금은 주조 기계에 도입되어 3단계로 처리된다. 단계 A에서, 상기 합금의 온도가 합금의 임계 결정화 온도 T_{nose} 보다는 낮지만 합금의 유리 전이 온도 T_g 보다는 높은 온도까지 용융 금속의 온도는 급속히 냉각된다. 앞에서 설명한 바와 같이, 이 온도 범위를 합금의 "열가소성 구역"이라 칭한다. 상기 "노우즈"의 예는 TTT-다이어그램에 제시되어 있다(도 2, 3 및 5 참조).
- [0078] 단계 B에서, 합금의 온도는 급속을 원하는 바와 같이 성형하는 데 충분한 시간 동안 열가소성 구역 내에 유지된다. 그러나, 이 성형 시간은 결정화가 시작되는 것을 피할 수 있도록 짧아야 한다. 또한, 앞에서 설명한 바와 같이, 특정 재료에 대한 TTT-다이어그램(예; 도 2, 3 및 5)을 이용하여, 열가소성 온도 T 에서 결정화 개시 $t_x(T)$ 이전에 활용 가능한 시간을 정의할 수 있다. 공정 시간은 이 시간보다 짧아야 한다.
- [0079] 마지막으로, 단계 C에서, 합금의 온도는 열가소성 온도로부터 주변 온도에 가까운 온도로 급냉되어 완전히 경화된 고체 부품이 제조된다. 상기 급냉 단계 또는 최종 "냉각(chill)" 공정 후, 경화된 제품은 배치 처리된 부분으로서 다이에서 제거되거나 연속 주조 공정에서 추출된다.
- [0080] 도 2 및 도 3은 열가소성 주조 공정중의 가설적 액체 합금의 결정화에 대한 예시적 시간-온도-변형 다이어그램 (TTT-다이어그램)을 개략적으로 나타낸다. 이들 두 도면에서, TTT-다이어그램은 앞에서 설명한 방법 단계와 중첩된다. 상기 TTT-다이어그램은 액체 합금이 평형 융점 T_{melt} 미만으로 과냉될 때 잘 알려진 액체 합금의 결정화 행태를 나타낸다. 앞에서 간략히 설명한 바와 같이, 비결정질 합금의 온도가 융점 미만으로 내려가면 경과 시간이 임계값 $t_x(T)$ 을 초과하기 전에 유리 전이 온도로 급냉되지 않을 경우 상기 합금은 궁극적으로 결정화된다는 것은 잘 알려진 사실이다. 이 임계값은 TTT-다이어그램에 의해 주어지며 과냉된 온도에 좌우된다. 그러나, 상기 온도 T_{nose} 미만과 고체 유리 영역 이상 사이에는 공정 윈도우(process window) 또는 열가소성 윈도우가 있으며, 본 발명에 따른 방법에서, 합금은 초기에 융점보다 높은 온도로부터 이 열가소성 온도(T_{nose} 미만)로 충분히

급냉되어 재료의 TTT-다이어그램의 노우즈 영역(T_{nose} , 즉 합금의 결정화가 일어나기 까지의 최소 시간에 대한 온도를 나타냄)을 우회하여 결정화를 피할 수 있다.

[0081]

주어진 합금 변형률 또는 주입 속도에 있어서, 전단 밴드와 같은 유동 패턴에는 불안정성을 피하는 데 요구되는 최소 열가소성 처리 온도도 있다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, 열가소성 공정 온도는 유동 불안정성에 관한 이 최소 온도보다 높게 선택된다. 따라서, 단계 A는 (1) 용융된 합금을 열가소성 공정 온도로 유지되는 주형 공구 내에 주입하는 단계; (2) 다이 공구를 적절히 선택함으로써 용융체가 어느 위치에서나(표면에서 중심선 까지) T_{nose} 에서 결정화 "노우즈"를 통과하여 냉각될 때 결정화가 일어나지 않도록 충분히 단시간에 냉각시키는 단계; 및 (3) 전단 밴딩과 같은 용융 유동 불안정성을 피할 수 있는 높은 온도로 최종 열가소성 공정 온도를 선택하는 단계를 포함한다. 다음으로, 합금은 단계 B에 관한 열가소성 처리 온도로 유지되며, 이 단계는 몰딩 또는 성형 단계이다. 단계 B는 열가소성 처리 온도에서 일어나며, 이 온도에서 결정화가 일어나지 않도록 짧은 시간에 이루어져야 한다. 앞에서 설명한 바와 같이, 이 시간 $t_x(T)$ 는 TTT-다이어그램에 의해 결정된다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 임의의 벌크 금속성 유리를 사용할 수 있지만, 액체의 온도가 단계 A에서의 T_{nose} 에서 결정화를 피하도록 강하되어야 하는 속도 및 합금이 열가소성 영역에 유지되고 단계 B에서 처리될 수 있는 시간은 궁극적으로 선택된 합금의 TTT-다이어그램 및 구체적으로는 곡선 $t_x(T)$ 의 형태에 의존한다.

[0082]

예를 들면, 상품명 Vitreloy-1으로 리퀴드메탈 테크놀러지즈사에 의해 제조되는 Zr-Ti-Ni-Cu-Be계 비결정질 합금은 열가소성 온도 범위에서 한계 비결정질 합금(예를 들면, 역시 리퀴드메탈 테크놀러지즈사에 의해 제조되는 Cu-Ti-Ni-Zr계 Vitreloy-101)보다 최고 10배 만큼 더 긴 시간 처리될 수 있으며, 이 공정 시간은, 예를 들면, 상품명 Vitreloy-4 및 Vitreloy-1b로 리퀴드메탈 테크놀러지즈사에 의해 제조되는 것과 같은 다른 비결정질 합금을 이용하여 더욱 연장될 수 있다. 마찬가지로, 단계 A에서 높은 용융 온도로부터 열가소성 온도에 도달하는데 요구되는 냉각 속도는 결정화 "노우즈"에서 관찰되는 최소 결정화 시간 t_x 에 좌우된다. 따라서, 단계 A와 B 모두에서의 임계 냉각 이력 요구조건은 특정 합금의 TTT-다이어그램의 구체적 사항에 좌우된다.

[0083]

앞에서 Vitreloy 시리즈 합금을 활용하는 실시예를 설명하였지만, 본 발명에서 임의의 벌크-옹고형 비결정질 합금을 활용할 수 있고, 바람직한 실시예에서 벌크-옹고형 비결정질 합금은 차분 스캐닝 열량측정(DSC) 스캔에서 유리 전이를 나타내는 능력을 갖는다. 또한, 벌크-옹고형 비결정질 합금의 공급원료(feedstock)는 20°C/분 조건의 DSC 측정에 의해 판정할 때 약 30°C 이상의 ΔT_{sc} (초냉각 액체 영역), 바람직하게는 약 60°C 이상의 ΔT_{sc} , 가장 바람직하게는 약 90°C 이상의 ΔT_{sc} 를 가진다. 약 90°C 이상의 ΔT_{sc} 를 가지는 적합한 합금 중 하나는 $Zr_{47}Ti_8Ni_{10}Cu_{7.5}Be_{27.5}$ 이다. 미국특허 제5,288,344호; 제5,368,659호; 제5,618,359호; 제5,032,192호; 및 제5,735,975호(이들 특허문헌 각각은 참고로서 본 명세서에 포함됨)는 약 30°C 이상의 ΔT_{sc} 를 가진 벌크-옹고형 비결정질 합금의 계열군을 개시한다. 여기서, ΔT_{sc} 는 20°C/분 조건의 표준 DSC 스캔을 통해 판정된 T_x (결정화 개시 온도)와 T_g (유리 전이의 개시 온도)의 차이로 정의된다.

[0084]

적합한 벌크-옹고형 비결정질 합금의 그러한 계열군 중 하나는 일반적 표현으로 $(Zr, Ti)_a(Ni, Cu, Fe)_b(Be, Al, Si, B)_c$ 로 나타낼 수 있다. 상기 식에서, a는 총조성물의 약 30원자% 내지 75원자% 범위이고, b는 총조성물의 약 5원자% 내지 60원자% 범위이고, c는 총조성물의 약 0원자% 내지 50원자% 범위이다.

[0085]

또 다른 세트의 벌크-옹고형 비결정질 합금은 Fe, Ni 및 Co계 조성물과 같은 철금속이다. 그러한 조성물의 예는 미국특허 제6,325,868호; 일본특허 출원번호 제200012677호(공개번호 20001303219A) 및 A. Inoue 외의 논문 (Appl. Phys. Lett., Volume 71, p.464(1997)) 및 Shen 외의 논문(Mater. Trans., JIM, Volume 42, p.2136(2001)) 등이며, 이들 문헌은 모두 참고로서 본 명세서에 포함된다. 그러한 합금의 예시적 조성물 중 하나는 $Fe_{72}Al_5Ga_2P_{11}Ce_6B_4$ 이다. 그러한 합금의 또 다른 예시적 조성물은 $Fe_{72}Al_7Zr_{10}Mo_5W_2B_{15}$ 이다. 이들 합금 조성물은 앞에서 언급한 Zr계 합금 시스템 정도로 처리될 수는 없지만, 본 발명에서 활용되기에 충분한 약 1.0mm 이상의 두께로 처리될 수 있다.

[0086]

일반적으로, 벌크 비결정질 합금 내의 결정성 침전물은 해당 합금의 성질, 특히 인성 및 강도에 매우 해로우며, 따라서 일반적으로 가능한 최소의 체적 분획인 것이 바람직하다. 그러나, 벌크 비결정질 합금을 처리하는 동안 원 위치에서 연성인 결정상이 침전되는 경우가 있으며, 이것은 실제로 벌크 비결정질 합금의 성질, 특히 그러한 합금의 인성 및 연성에 유익하다. 그러한 유익한 침전을 포함하는 벌크 비결정질 합금도 본 발명에 포함된다.

하나의 예시적 사례가 C.C. Hays 외의 논문(Physical Review Letters, Vol.84, p 2901, 2000)에 개시되어 있다.

[0087] 또한, 벌크 비결정질 합금의 바람직한 조성물을 선택하는 것은 벌크-응고형 비결정질 합금의 일반적 결정화 작용에 의해 조절될 수 있다. 예를 들면, 벌크-응고형 비결정질 합금의 전형적 DSC 가열 스캔에서, 결정화는 하나 이상의 단계를 취할 수 있다. 바람직한 벌크-응고형 비결정질 합금은 전형적 DSC 가열 스캔에서 단일 결정화 단계를 갖는 것이다. 그러나, 대부분의 벌크-응고형 비결정질 합금은 1단계 이상으로 결정화된다.

[0088] DSC 스캔에서의 벌크-응고형 비결정질 합금의 결정화 작용의 한 형태가 도 4a에 개략적으로 도시되어 있다. (본 명세서의 목적에서, 모든 DSC 가열 스캔은 20°C/분의 가열 속도로 수행되며, 추출된 모든 값은 20°C/분에서의 DSC 스캔으로부터 얻은 것이다. 본 명세서의 기본적 물리학을 온전하게 유지하면서 4°C/분 또는 10°C/분과 같은 다른 가열 속도를 활용할 수 있다.)

[0089] 이 실시예에서, 결정화는 2단계 이상으로 일어난다. 제1 결정화 단계는 비교적 느린 피크 변환율로 비교적 넓은 온도 범위에 걸쳐 일어나는 반면, 제2 결정화 단계는 제1 단계보다 더 좁은 온도 범위에 걸쳐 더 빠른 피크 변환율로 일어난다. 여기서 ΔT_1 및 ΔT_2 는 제1 및 제2 결정화 단계가 각각 일어나는 온도 범위로 정의된다. ΔT_1 및 ΔT_2 는 결정화의 온셋(onset)과 아웃셋(outset) 사이의 차이를 취하여 계산될 수 있으며, 도 4a에 도시된 바와 같은 선행 및 추종 추이선의 교점을 취함으로써 Tx에서와 동일한 방식으로 계산된다. ΔT_1 및 ΔT_2 는 또한 기준선(baseline) 열 흐름값에 대비한 피크 열 흐름값을 계산함으로써 계산될 수 있다. (ΔT_1 , ΔT_2 , ΔH_1 및 ΔH_2 의 절대값은 특정 DSC 구성 및 사용된 시험편의 크기에 의존하지만, 상대적 스케일링(즉, ΔT_1 대 ΔT_2)은 온전하게 유지되어야 함을 알아야 한다).

[0090] 20°C/분의 가열 속도 하에 전형적 DSC 스캔에서의 벌크-응고형 비결정질 합금의 결정화 작용에 대한 또 다른 형태가 도 4b에 개략적으로 도시되어 있다. 여기에서도, 결정화는 2단계에 걸쳐 일어나지만, 이 예에서 제1 결정화 단계는 비교적 빠른 피크 변환율로 비교적 좁은 온도 범위에 걸쳐 일어나는 반면, 제2 결정화는 제1 결정화보다 더 넓은 온도 범위에 걸쳐 제1 결정화보다 훨씬 느린 피크 변환율로 일어난다. 여기에서도, ΔT_1 , ΔT_2 , ΔH_1 및 ΔH_2 는 전술한 바와 같이 정의되고 계산된다.

[0091] 샤프니스 비율은 각각의 결정화 단계에 대해 $\Delta H_1/\Delta T_1$ 비를 취함으로써 정의될 수 있다. 다른 비율, 예를 들면 $\Delta H_2/\Delta T_2$ 에 비해 $\Delta H_1/\Delta T_1$ 이 높을수록 합금 조성물은 더 바람직하다. 따라서, 벌크-응고형 비결정질 합금의 주어진 계열군으로부터, 바람직한 조성물은 다른 결정화 단계에 비해 $\Delta H_1/\Delta T_1$ 이 가장 높은 것이다. 예를 들면, 바람직한 합금 조성물은 $\Delta H_1/\Delta T_1 > 2.0 \times \Delta H_2/\Delta T_2$ 를 만족시킨다. 더욱 바람직하게는 $\Delta H_1/\Delta T_1 > 4.0 \times \Delta H_2/\Delta T_2$ 이다. 전술한 두 경우에 있어서, 제2 결정화 작용(도 4b에 도시된 바와 같음)을 갖는 벌크-응고형 비결정질 합금은 보다 활동적인 열가소성 주조, 즉 더 높은 아스펙트비 및 더 정교한 특성을 가진 부품을 제조하기 위한 조작에 바람직한 합금이다.

[0092] 앞에서 단지 2개의 결정화 단계를 갖는 재료가 제시되어 있지만, 일부 벌크 응고형 비결정질 합금의 결정화 작용은 2단계 이상으로 일어날 수 있다. 그 경우, 후속 단계, 즉 ΔT_3 , $\Delta T_4 \dots \Delta H_3$, $\Delta H_4 \dots \Delta H_N$ 도 정의될 수 있다. 그러한 경우에 벌크 비결정질 합금의 바람직한 조성물은 ΔH_1 이 $\Delta H_1, \Delta H_2, \dots \Delta H_N$ 중 가장 큰 것이다.

[0093] 따라서, 처리될 수 있는 금속성 유리 포플레이션의 범위는 이용 가능한 유리 조성물의 처리 가능성, 재료의 시간 온도 변환(TTT, 즉 도 2 및 도 3) 다이어그램 또는 연속적 냉각 변환 다이어그램(CCT)에 의해 결정되는 처리 가능성에 의해서만 제한된다. 결정화를 피할 수 있는 능력으로부터 제기되는, 판, 시트, 봉, 그 밖의 부품과 같은 성분에 대한 치수의 제한에 관해서는 요구조건이 없다. 상기 TPC 방법은 팽창부 및 열교환기(도 12, 14 및 17에 도시된 바와 같음)를 이용함으로써 그러한 치수의 제한을 극복하도록 변경될 수 있고, 그 결과 유리 형성 합금판의 임계 주조 두께를 증가시킬 수 있다.

[0094] 도 2 및 도 3의 TTT-다이어그램은 개략적으로 도시되어 있고, 이들 다이어그램으로부터 결정화가 일어나지 않는 상태로 열가소성 영역 내에 무한정 유지할 수 있지만, 합금 재료의 증가된 점도 때문에 이 영역에서만 결정화 공정이 나타나 있고 이 "열가소성 온도"에 충분히 오래 동안 유지될 경우 결국은 합금이 결정화될 것임을 이해해야 한다. (예로서, 도 5에 실현적으로 측정된 TTT-다이어그램이 실현적 Zr계 합금에 관한 결정화 이전의 결정화 영역 및 시간을 나타냄을 참조할 수 있다). 그러나, 결정화가 궁극적으로 일어나지만, 이 열가소성 영역에 유지되는 합금에 관해서도, 처리에 허용되는 시간은 크게 연장되어 복잡한 형상 및 기하학적 특성을 가지며 매우 큰 아스펙트비를 가진 매우 다양한 제품에 대해 제어된 주조가 가능하다.

[0095]

도 6에 도시된 바와 같이, 합금이 너무 높은 속도 또는 변형률로 몰드에 주입될 경우, 채널 내에서 평균 액체 변형률로서 s^{-1} 단위로 취할 때, 합금은 균질하지 않은 비뉴تون형 액체와 같은 작용을 나타내어 전단 밴딩 또는 미세화와 같은 불균질성에 처하게 될 것이므로, 보다 긴 시간 동안의 처리가 중요하다. 이 경우, 변형률은 유동 채널의 중심선을 따른 액체의 전형적 속도를 유동 채널의 폭 또는 직경으로 나눈 값으로 정의할 수 있다. 따라서, 고품질 부품을 보장하기 위해서 합금은 비뉴تون형 유동 및 불안정성을 초래하는 것보다 낮은 속도, 즉 층류(laminar flow)(또는 뉴톤형 유동 상태)가 유동에 대한 균일하고 안정된 유선(streamline)을 특징으로 하는 층류 영역에서 몰드 내에 주입되어야 한다.

[0096]

비뉴تون형 유동 및 불안정성으로의 전이는 또한 합금의 점도 및 온도에 좌우된다. 하기 표 I은 유동 패턴에서의 비뉴تون형 유동 및 불안정성을 피하기 위해 특정 변형률에 대해 요구되는 최저 온도를 나타낸다. 표 I은 또한 최저 온도에서 주어진 변형률을 얻는 데 필요한 압력을 제공한다.

[0097]

표 I: Vitreloy 1에 대한 공정 조건(변형률 대 온도)		
변형률 컨트롤(s^{-1})	온도(°C)	응력 수준(MPa)
0.1	최소 400°C	최대 10-30MPa
1.0	최소 430°C	최대 15-20MPa
10	최소 450°C	최대 20-30MPa

[0098]

마찬가지로, 변형률, 사용된 온도 및 재료의 TTT-다이어그램은 하기 표 II에 종합된 바와 같이, 얻을 수 있는 부품의 처리에 활용 가능한 시간 및 최대 아스펙트비(L/D)를 결정한다. 표 II의 값은 Vitreloy 1에 대해 측정한 파라미터를 이용하여 계산되었다.

[0099]

표 II: 부품의 성형성, Vitreloy-1			
몰딩 단계 B에서의 액체의 변형률 (s^{-1})	단계 B에서의 TPC 온도	이용 가능한 공정 시간(s)	달성 가능한 총 몰딩 변형(L/D)
0.1	400°C	1500	150
1.0	430°C	900	900
10	450°C	600	6000

[0100]

따라서, 열가소성 처리 윈도우를 활용하려면, 일정한 변형률로 처리하는 동안 합금의 온도 이력을 제어하는 것이 중요하다. 또한, 가능한 최선의 주조를 보장하려면, 열가소성 성형은 온도가 불안정성에 관한 최저 임계 온도(표 I) 미만으로 내려가기 전에 완료되어야 한다. 동일하게, 성형은 주입 속도를 유지하기 위해 필요한 압력이 임계값 이상으로 올라가기 전에 완료되어야 한다. 공정의 각 단계에 대해 균형을 이루어야 할 여러 인자가 표 III에 종합되어 있다.

[0101]

표 III: TPC 공정 단계				
단계	온도	압력 제어	변형률	공정 시간
단계 A: 급냉	시작: T_m 이상 종료: TPC 구역 $T_{nose} > T > T_g$	용융체를 게이트 및 공구를 통해 주형 내에 이동 시키는 데 사용한 압력은 $\leq 10MPa$ 임.	변형률은 도 6에 의해 측정된 임계값을 초과하지 않아야 함. 바람직하게는 ~ 100 내지 1000 임.	급냉 단계 중 결정화를 피함. 냉각 속도는 TTT-다이어그램에 의해 결정됨(즉, T_{nose} 에서 결정화 시간 t_x).

단계 B: TPC 몰딩	시작 및 유지: $T_{nose} > T > T_g$	압력은 용융체 불안정성 및 다이 공구 상 마모를 피하기 위해 임계값 미만으로 유지되어야 하며, ~10MPa 이하가 바람직하지만, 주형 부품에 적합해야 함.	부품의 열가소성 몰딩에 사용된 변형률은 주어진 몰딩 온도에서 임계 변형률을 초과하지 않아야 함. 도 6 참조. 전형적 변형률은 0.1/s 내지 10/s.	이용 가능한 공정시간은 TTT-다이어그램에 의해 결정됨. 결정화의 개시 또는 상분리의 개시를 피해야 함. 소요시간은 부품을 몰딩하는 데 필요한 총변형에 의해 결정됨.
단계 C: 최종 냉각	시작: $T_{nose} > T > T_g$ 종료: 주변온도 또는 주변온도 근방 또는 $T \ll T_g$	압력은 주변 압력 까지 떨어짐.	변형률 없이 몰딩이 완결됨.	전반적 사이클 시간을 최소화하도록 시간을 최소화함.

- [0102] 본 발명에 따른 방법은 다음을 포함하는 몇 가지 핵심적 특징을 포함한다: (1) 액체 합금 유동의 제어; (2) 주조/성형 과정 중 합금의 온도 이력의 제어; 및 (3) 유동 및 처리 과정 중 합금의 난류의 제어.
- [0103] 본 발명의 일 실시예에서, 액체 합금의 유동을 제어하기 위해, 액체 속도 및 변형률은 합금을 다이 내에 주입하는 동안에 제어된다. 적절한 성형 "시간"을 보장하기 위해 이 액체 유동을 액체 온도 이력과 관련시켜야 한다. 이 단계에서, 주입 속도 및 주입 압력을 모니터해야 한다. 이를 파라미터를 주의 깊게 모니터함으로써 액체의 적절한 층류 또는 뉴톤형 유동을 유지하고 난류를 피할 수 있으며, 그 결과 용융체 전방(front)에 대한 불안정성, 캐비테이션으로 인한 합금 내 가스 동반, 이어지는 기공성의 배제, 및 전단 밴딩 또는 미세화와 같은 불균질성을 방지할 수 있다.
- [0104] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 액체의 온도 이력은 또한 주입 및 부품의 성형 과정 중에 제어되어야 한다. 이 제어에 의해 안정된 층류 영역을 유지하면서 낮은 압력과 낮은 주입 속도로 부품을 성형하는 데 충분한 시간이 제공된다. 이러한 온도 파라미터를 주의 깊게 모니터함으로써 본 발명은 동결에 앞서 전체적 플라스틱 변형을 크게 할 수 있고, 부품 동결에 앞서 이용 가능한 시간을 증가시킴으로써 미세한 세부의 복제를 가능하게 하며, 길고 좁은 부분의 제조를 가능하게 한다.
- [0105] 이상은 본 발명에 따른 열가소성 주조 방법의 기본적 구성 요소이지만, 그 밖의 파라미터를 본 발명에 따른 열가소성 주조 방법 및 장치의 다른 실시예에 관해 설명한다.
- [0106] 본 발명에 따른 열가소성 주조 장치의 단순화된 일 실시예를 도 7의 개략적 단면도에 나타낸다. 장치(10)는 일반적으로 용융된 액체상 비결정질 합금의 저장조(reservoir)(14)와 가열된 주형(16) 사이에 액체 소통 가능한 게이트(12)를 포함한다. 상기 실시예에서, 액체는 합금의 융점에 가까운 온도 $T_{L,0}$ 에서 게이트를 통해 흐른다. 용융 합금은 주형에 접촉하면, 도 2 및 도 3의 단계 A에 관해 나타낸 바와 같이 냉각되기 시작한다. 용융 합금은 임계 결정화 온도 T_{nose} 를 지나 급속히 냉각되지만, 온도 $T_{M,0}$ 로 유지되고 있는 가열된 주형에 의해 유리 전이 온도 T_g 보다 높은 온도에서 안정화된다. 주형을 가열함으로써 주형 온도에 대한 액체 합금 온도의 완화(relaxation)가 연장된다. 도 8에 도시한 바와 같이, 액체 합금 온도는 시간 상수 τ_v 를 가지고 주형 온도로 지수적으로 완화된다.
- [0107] 예를 들면, 도 9는 본 발명에 따른 가열 주형 열가소성 주조 방법과 대조하여 종래의 비결정질 합금의 냉간 주조 방법을 도표화한 것이다. 종래의 냉간 주조 방법에서, 합금은 유리 전이 온도 미만으로 급속히 냉각된다. 그 공정은 합금이 결정화를 일으키지 않도록 보장하지만, 활용되는 처리 시간이 크게 단축되므로, 제조할 수 있는 부품의 형태가 제한되고, 또한 응고 이전에 충분한 합금 재료가 주형 내에 장입되도록 고속 주입 몰드를 사용해야 한다.

[0108] 이제까지는 실험적으로 측정된 온도 이력을 설명하였지만, 액체 합금의 온도 이력은, 예를 들면 도 7에 도시된 장치에서, 소정의 초기 온도인 액체 합금을 소정의 다른 초기 온도인 주형에 주입하는 데 대한 푸리에(Fourier) 열 유동 방정식의 해를 구함으로써 처리 이전에 결정될 수 있다. (참고문헌: W.S. Janna, *Engineering Heat Transfer*, p.258, 동 내용은 참고로서 본 명세서에 포함됨). 기본적 프로세스 부등식의 해를 구하고, 기본적 시간을 관찰함으로써, 주조 가능한 부품의 크기와 복잡성과 같은 실제적이고 측정 가능한 공정 파라미터를 결정 할 수 있다.

[0109] 예를 들면, Vitreloy-1 재료에 대한 공정 조건이 먼저 이론적으로 추정되고 온도 이력이 만들어질 수 있다. 그러한 계산의 한 가지 결과가 도 3에 개략적으로 제시된다. 이 예에서, 액체 Vitreloy-1의 열전도도(K_v)는 18Watt/m-K이고; 예시적인 구리 주형의 열전도도(K_M)는 400Watt/m-K이고; Vitreloy-1의 비열(C_p)(@ 500°C)는 48J/mole-K 또는 4.8J/cc-K이고; Vitreloy의 물 밀도(ρ)는 0.10cc/mole이다. 이러한 값이 주어졌을 때, Vitreloy-1의 열 확산도(thermal diffusivity)는 $K_v/C_p = 0.038\text{cm}^2/\text{s}$ 로 표현될 수 있다. 주형의 열 활산도는 액체 Vitreloy보다 훨씬 크다고 가정할 수 있다. 따라서, 주형 내의 액체의 열 완화 시간은 대략 다음 식으로 주어질 수 있다:

$$\tau_v = D^2 / 4K_v$$

[0111] 상기 식에서 D 는 물당된 부품의 두께이다.

[0112] 두께 1.0cm인 부품에 대해 주형/액체 합금 계면에서의 열적 임피던스, 즉 수축 캡이 없다고 가정하면, 액체 합금의 열 완화 시간은 약 $\tau_v = 6\text{s}$ 이다. 이 수자를 이용하면, 450°C의 온도에서 약 500초의 활용 가능한 공정 시간(표 II에 따름)이 있다. 따라서, 가열된 구리 주형을 사용하면, 액체에서의 균질한 뉴톤형 유동 조건 및 등온에 가까운 조건 하에서, 합금을 등온에 가까운 조건 하에 10s^{-1} 에 달하는 높은 변형률로 처리하는 데에는 충분한 시간이 있다. 이러한 조건이 주어지면, 총길이가 약 25m인 판을 제조하는 데 약 5000의 총 변형을 얻을 수 있다. 그 결과, 금속성 유리의 배치 또는 심지어 연속적 시트를 제조할 수 있다.

[0113] 상기 방법은 단계 B에서 용융 액체로 등온에 가까운 조건 하에서 실행되는 것이 최선이며, 여기서 사용되는 분석은 등온 조건에 접근하는 경우에만 적용된다. 이러한 조건 하에서, 샘플은 균일한 유체로서 작용을 나타낸다. 단계 B를 진행하는 동안 몰드 내에서 흐르는 액체에 온도 구배가 있는 경우, 그 흐름은 불균질할 것이며 분석은 더욱 복잡하다.

[0114] 상기 계산된 값에 대한 비교로서, 도 10은 Vitreloy 1에 대해 측정된 TTT-다이어그램을 나타낸다. 이 다이어그램에서, T_m 은 합금 용융 온도(liquidus)이고, T_x 는 결정화 온도("노우즈"에서의)이고, T_g 는 유리 전이 온도(합금의 점도가 $10^{12}\text{Pas}\cdot\text{s}$ 인 경우의 온도라 정의함)이며, T_{nose} 는 결정화가 시작되는 시간이 최소일 때, 여기서는 약 60초일 때의 온도이다.

[0115] T_{nose} 와 임계 주조 두께 사이의 관계 및 유리 형성 합금에 대한 임계 냉각 속도는 앞에서와 같이 실린더 및 판에 대한 열 흐름 방정식의 해로부터 결정될 수 있다. (참고문헌: W.S. Janna, *Engineering Heat Transfer*, p.258, 동 내용은 참고로서 본 명세서에 포함됨). 이러한 계산에서, 본 발명자는 주형의 온도가 T_g 이고, 초기 용융 합금의 온도가 $(T_m+100\text{ }^\circ\text{C})$ 인 T_i 라고 가정한다. 또한, 주형이 높은 열전도도를 가진다고 가정하면(예를 들면, 몰리브덴 또는 구리), 총두께가 L 인 판에 대해 다음 관계를 얻을 수 있다:

$$t_x = t(T_{nose}) = 2.4(\text{s}/\text{cm}^2) \times L_{\text{crit}}^2 = 60\text{s}(\text{Vitreloy-1의 경우})$$

$$R_{\text{crit}} = 42(\text{K}\text{cm}^2/\text{s})L_{\text{crit}}^2 = 1.7\text{K/s}(\text{Viteloy-1의 경우}),$$

[0118] 및 직경이 D 인 실린더의 경우:

$$t_x(T) = T_{nose} = 1.2(\text{s}/\text{cm}^2) \times D_{\text{crit}}^2 = 60\text{s}(\text{Vitreloy-1의 경우})$$

$$R_{\text{crit}} = 84(\text{K}\text{cm}^2/\text{s})D_{\text{crit}}^2 = 1.7\text{K/s}(\text{Viteloy-1의 경우}),$$

[0121] 상기 식에서, L_{crit} 및 D_{crit} 는 그 미만에서 비결정질 합금이 얻어지는 센터미터 단위의 임계 주조 치수 파라미터이고, R_{crit} 는 유리가 얻어지는 초당 켈빈 단위의 임계 냉각 속도이고, t_x 는 온도 T_{nose} 에서의 결정화에 대한 임계 최소 시간이다. 이러한 관계를 활용하면, 임계 주조 두께를 최소 결정화 시간 t_x , 또는 비결정질 물체를 제조하기 위한 최소 임계 냉각 속도로 전환할 수 있다.

[0122] 상기 도 8과 관련하여, 우리는 열화 시간(thermalization time) τ_T 를, 합금 용융체의 온도가 초기 용점으로부터 완화되어 최종 주형 온도(T_M)로 변하는 과정의 약 90% 근방이 되도록 하는 데 필요한 시간이라 정의할 수 있다. 이것은 또한 액체층의 온도가 균일하게 되는 데 걸리는 시간이다. 보다 구체적으로, $2 \times \tau_T$ 후에 용융된 합금 액체에는 1%의 온도 변화가 있을 뿐이다. 따라서, 중심선 온도는 하기 식 (2)에 따른 시간 의존성을 가지게 된다.

$$T(t) = T_M + \Delta T e^{-t/\tau} \quad (2)$$

[0124] 상기 식에서 열화 시간 $\tau_T = \ln(10) \tau$ 이고, 액체의 열 확산도는 (κ (cm²/s) = 0.038cm²/s)(Vitreloy-1의 경우)이다. 이것은 물론 다른 재료에 대해서는 조절될 수 있다. 또한, 열 흐름 방정식의 해로부터, 두께가 L 인 Vitreloy-1 판에 대해 다음과 같은 열화 시간이 얻어지고:

$$\tau_T = 0.25L^2 / \kappa = 6.6(s/cm^2) \times L^2,$$

[0126] 직경이 D 인 Vitreloy-1 실린더의 경우는:

$$\tau_T = 0.12D^2 / \kappa = 3.1(s/cm^2) \times D^2.$$

[0128] 예를 들면, 1cm 두께의 Vitreloy 1로 만든 판은 6.6초의 τ_T 를 갖는다. (열화 온도는 초기 주형 온도에 대해 비교적 독립적임을 알아야 함).

[0129] 특정 부품을 몰딩하기 위한 최소 몰드 시간 τ_M 을 상기 식들로부터 결정할 수도 있다. 어느 물체 또는 형상을 몰딩하는 데 필요한 최소 시간은 여러 방식으로 정의될 수 있다. 부품을 성형하기 위해 액체가 반드시 거쳐야 하는 총 변형 ε_{tot} 을 결정할 수 있을 것이다. 이것은 해당 부품의 최대 아스펙트비와 같다. 예를 들면, 길이가 s 이고 두께가 L 인 판은 총 변형 $\varepsilon_{tot} \sim s/L$ 이 필요하다. 따라서, 몰딩을 행하는 동안 변형률이 ε_t 인 경우에 몰딩 시간은 하기 식 (3)에 따라 구할 수 있다.

$$(\varepsilon_{tot} / \varepsilon_t) = \tau_M \quad (3)$$

[0131] 이와는 달리, 몰딩 시간은 소정의 체적 속도(체적/초)로 주입되는 액체로 주형을 채우는 데 소요되는 시간으로 결정될 수 있다. 예를 들면, 액체가 게이트를 통해 몰드 캐비티 내에 주입될 경우, 부품을 제조하기 위해서는 몰드 캐비티를 채워야 한다. 몰드 캐비티의 체적이 V 이고 주입 속도가 dv/dt 인 경우, 하기 식 (4)에 따라 몰딩 시간을 표현할 수 있다.

$$\tau_M = V [dv/dt] \quad (4)$$

[0133] 상기 식들을 이용하여, 열가소성 주조 공정에 대한 기본적 부등식을 기록할 수 있다. 초기 급냉 단계인 단계 A에서, 온도는 $T_{melt} + \Delta T_{overheat}$ 로부터 $T_{mould} = T_g + \Delta T_{mold}$ 로 강하된다. 이것은 공정 시간 τ_A 내에 일어난다. 이 시간은 액체 합금이 TPC 공정의 "A" 스테이지를 통해 이동하는 데 걸리는 시간과 같다. 대부분의 경우에 단계 A 공정에 대해 다음과 같은 부등 관계가 요구된다:

$$\tau_T < \tau_A < \tau_x \quad (I)$$

[0135] 뒤에 논의하는 바와 같이, 열교환기를 이용함으로써 τ_T 가 감소되고 더욱 짧은 τ_A 가 가능해진다. 사실상, τ_T 는 단계 A에서 도 7에 나타낸 개별적 "채널 두께" D 와 직접 관련되어 있다(다중 채널을 병렬로 이용할 수 있다). 부등 관계 (I)가 모든 실시예에 대해 요구되지만, 다른 경우 식 (I)에서의 부등 관계를 충족시킬 수 없을 때 채널 치수가 작은 열교환기도 단계 A가 성공적으로 수행될 수 있게 할 수 있음을 이해해야 한다.

[0136] 물당/성형 단계인 단계 B에서, 샘플은 그물 형상으로 성형된다. 이것은 봉, 판, 튜브 또는 더 복잡한 형상(예를 들면, 셀폰이나 손목시계 케이스 등)일 수 있다. 이 단계는 표적 온도 T_B 에서 시간 τ_B 내에 행해진다. 이 시간은 다음 부등식을 만족시켜야 한다:

$$\tau_M(T_B, \varepsilon_t) < \tau_B < \tau_X(T_B) \quad (II)$$

[0138] 여기서 시간 τ_M 및 τ_X 는 명백히 온도 T_B 및 공정이 행해지는 변형률($d\varepsilon/dt = \varepsilon_t$)에 의존한다. 모든 다른 변수(예; 변형률을 유지하는 데 필요한 압력 구배)는 T_B 와 ε_t 에 의해 결정된다. 고로, 이들 파라미터는 2개의 독립적인 공정 변수로 택할 수 있다. 동일하게 압력 P 및 온도 T_B 를 제어된 변수로 이용할 수 있다(ε_t 는 이들로부터 결정됨).

[0139] 일례로서, Vitreloy 1의 경우에, $\varepsilon_t = 1s^{-1}$ 이고 온도 T_B 가 T_g 보다 약 80°C 더 높게 선택되거나, 또는 T 또는 $T_B = 700^\circ K$ (427°C)이면, 도 11에 나타낸 바와 같이 $n(T) = 2 \times 10^7 \text{ Pas-s}$ 임을 알 수 있다. 이 점도값으로부터 Stokes 식에 대한 표준 해를 이용하여 변형률을 유지하는 데 필요한 압력 구배를 결정할 수 있고, 그 경우 τ_M 은 기본적 공정 파라미터에 관계될 수 있다. 예를 들면, 길이 S , 두께 L 인 몰드를 채우려면 총변형은 $\varepsilon_{tot} = S/L$ 이고 총시간은 $\tau_M = L(S\varepsilon_t)$ 라야 한다. 가정한 변형률을 얻는 데 필요한 압력은 온도 T_B 에서 합금 점도에 좌우되며, T_B 는 도 11에 나타낸 바와 같이 계산될 수도 있다.

[0140] 도 7에 나타내고 앞에서 설명한 장치가 본 발명의 단순화된 형태이지만, 다음을 포함하는 여러 가지 특성이 그러한 장치의 조작을 개선할 수 있음을 이해해야 한다: (1) 반전된(역중력) 액체 주입; (2) 용융 주입 및 주형 시스템 내의 제어된 가스 분위기 또는 진공 분위기; 및 (3) 연속적 용융체 공급, 즉 반복적으로 충전되는 주형.

[0141] 그러한 대안적 실시예는 각각 적어도 하나의 이점을 가진다. 반전된 액체 주입은 가스의 동반(entrainment) 및 기공의 형성을 방지하고, 제어된 가스 분위기는 공정 중 액체 합금의 산화를 방지하며, 연속적 용융체는 액체의 신속한 처리량 및 제어된 점도와 주입 특성을 가능하게 한다.

[0142] 도 3에서, 한계 비결정질 합금에 대한 Vitreloy-1 재료의 TTT 비교를 나타낸다. Vitreloy가 아닌 합금의 한계 유리 특성 때문에, 한계 비결정질 합금을 처리할 수 있는 시간은 크게 감소된다. 따라서, T_{nose} 에서의 결정화를 우회하도록 합금의 온도를 더 신속히 낮출 필요가 있다. 결과적으로, 더욱 처리도리 수 있는 Vitreloy-1 합금 재료로 만들어진 것과 동일한 치수를 가진 부품을 제조하는 것이 불가능한 것으로 생각된다.

[0143] 도 12는 그와 같이 더 큰 치수를 가진 판 및 부품의 제조를 가능하게 하는 기본적 TPC 장치의 변형을 나타낸다. 구체적으로, 도 12는 본 발명의 또 다른 실시예로서, 주형 내에 팽창 영역을 이용하여 유리 형성 합금판의 임계 주조 두께를 증가시키기 위한 장치를 나타낸다. 종래의 TPC 장치에서와 같이, 도 12에 나타낸 팽창 TPC 장치(20)도 용융된 액체 합금 재료의 저장조(24)와 가열된 주형(26) 사이에 유체 소통 가능한 게이트(22)를 포함한다. 그러나, 가열된 주형은 팽창된 치수의 영역(28)을 가지며, 팽창된 치수는 합금이 임계 "핵형성 또는 결정화 노우즈"를 지나 급속히 냉각되면(단계 A), 주조판의 치수로 확대된다(단계 B). 이 팽창 구역(28)에 의해, 단일 크기의 주형에서 가능한 것보다 훨씬 더 큰 치수 두께를 가진 비결정질 합금판 섹션을 주조할 수 있게 된다. 주조된 부품(30)은 이어서 냉각기(chiller)(32)에 들어가고, 냉각기는 최종 금속판(34) 물품을 주변 온도로 급속히 냉각시킨다(단계 C).

[0144] 판형 압출, 팽창기, 및 앞에서 설명한 관련 열가소성 주조 장치에서, 다이 공구와 파낸 액체 사이의 경계 부분에 특별한 주의를 기울일 필요가 있다. 특히, 계면(interface)에서의 유동 액체의 작용을 제어하는 것이 중요하다. 간단히 말해서, 계면은 다이와 용융체 사이의 마찰에 따라 미끌어짐이 없을 수도, 있을 수도 있다. 미끌어짐이 없으려면 주형의 표면은 하기 식 (5)에 따른 소정 수준의 정지마찰(traction)을 가져야 한다.

$$\tau \sim \eta \frac{V_{max}}{d} \quad (5)$$

[0145] 상기 식에서 τ 는 정지마찰이고, n 은 액체 점도이고, V_{max} 는 논슬립 경계에 대한 용융체 속도 펠드이고, d 는 유

동 경로의 크기이다. 도 13에 개략적으로 나타낸 바와 같이, 용융체의 최대 속도 V_{max} 는 주형의 벽으로부터 이격한 용융체의 중심에서 나타난다. 다음에, 공정의 단계 B 도중의 액체 속도 n 는 TPC 공정 맵(process map) 조건(도 11에 그레프로 나타낸 바와 같이 점도는 주형 온도 등에 좌우됨)에 의해 결정된다. 이어서, 이 성질은 하기 식 (6)에 따라, 계면에서의 미끌어짐이 없도록 유지하는 데 필요한 최소의 정지마찰 계수를 결정한다.

$$\mu > \eta \frac{V_{max}}{Pd} = \eta \frac{\varepsilon Y'}{P} \quad (6)$$

[0147] 상기 식에서 μ 는 마찰 계수이고, P 는 압력이며 $\varepsilon Y'$ 은 변형률이다.

[0148] [0149] 마찰 계수 μ 는 다이 공구의 표면 거칠기에 의해 및/또는 다이 윤활제 등의 이용으로 제어될 수 있다. 예를 들면, 액체 합금이 계속해서 다이의 벽과 상호작용을 하도록 논슬립 조건을 유지하기 위해서는, 표면은 충분한 조도(roughness)를 가져야 한다. 이를 달성하기 위해서, 다이 공구 표면의 조도를 제어할 수 있으며, 낮은 μ 및 계면의 슬립/슬라이딩 등을 원할 경우, 예를 들면 연마된 다이 공구 섹션을 이용할 수 있다. 예를 들면, 판 압출에 있어서, 용융체가 공구를 빠져나가기 전에 계면의 슬립이 바람직하다. 주조의 완료 시 이 미끌어짐은 압출된 시트에서의 "용융체 부풀음(melt bulge)"을 방지하여 시트의 품질을 향상시킨다. 따라서, 그러한 실시예에서, 압출 공구의 마지막 섹션은 고품질 시트 제조를 최적화하기 위해 연마해 놓을 수 있다.

[0150] 도 14는 가열된 주형의 팽창 영역을 구체적으로 나타낸다. TPC 팽창부는 앞서 도 12에서 설명한 바 있다. 상기 실시예에서, 금속이 팽창 영역 내로 "부풀게"되므로 계면 슬립은 바람직하지 않다. 따라서, 상기 공구는 "팽창 구역"에서 조면화 처리되어야 한다. 논슬립 조건 하에, 용융체는 "팽창 구역"으로 "부풀게" 되어 더 두꺼운 시트가 형성된다. 사실상, "부풀음"은 액체가 "팽창 구역"을 통과할 때 소정의 속도로 일어난다. 슬립을 방지하기 위해, "부풀음"이 논슬립 조건을 유지하도록 용융체 흐름과 계속 접촉하도록 팽창 구역은 경사를 이루어야 한다. 예를 들면, 팽창 구역 표면(40)은 도 14에 도시된 바와 같이, 팽창 "피치(pitch)" 각(44)이 약 10도 미만 내지 약 5도인 상태로 특정한 "rms 조도"를 가지는 것이 바람직하다. 부가해서, 바람직하게 팽창 장치는 정화한 주형 온도 제어, 예를 들면 피드백 제어 루프, 용융체 주입 온도의 제어, 액체 주입 속도의 제어, 및 주어진 주입 속도에 대한 최대 압력의 제어가 가능하다.

[0151] 이제까지의 설명은 순수한 비결정질 합금 재료를 성형하기 위한 TPC의 이용에만 초점을 맞추었지만, TPC 방법은 "조절된" 성질을 가진 혼성 재료를 제조하는 데 이용할 수 있다. 이것은 고체상을 TPC 처리의 초기 단계에서 유리 형성 액체와 "혼합"하고, 그 혼합물을 처리의 최종 단계에서 "순 형상(net shape)"으로 통합함으로써 달성할 수 있다. TPC 혼성 제조는 봉, 판, 기타 순 형상 부품을 제조하는 데 이용할 수 있다. 예를 들면, 상기 공정을 혼성 페네트레이터(penetrator) 로드 스톡(rod stock)의 연속 제조에 이용할 수 있다.

[0152] TPC 혼성 제조용 장치(50)의 일례를 도 15에 제시한다. 이 실시예에서, 보강재와 같은 고체 분말(52)을 게이트(58) 내에 유입시키기 전에 막서/교반기(56) 내에서 액체 합금(54)와 혼합한다. 스크류 공급 기구(60)를 활용하여 합금을 적절한 속도로 게이트에 공급한다. 게이트에 들어가면, 상기 장치는 앞서 도 7에서 설명한 바와 동일하다. 막서를 이용하여, 혼성 합금 재료는 배치식 또는 연속식 공급 공정으로 제조될 수 있다. 이러한 실시예에서, 보강재 분말의 체적 분획을 정밀하게 제어하고, 보강재 분말의 크기 분포를 정밀하게 제어하며, 비교적 낮은 온도에서 제한된 공정 시간으로 인한 매트릭스(matrix)/보강(reinforcement) 사이의 반응을 최소로 하는 것이 바람직하다.

[0153] 또 다른 실시예에서, TPC 와이어 및/또는 편조 케이블(braided cable) 장치(70)가 도 16에 개략적으로 제시되어 있다. 이 실시예에서, 액체 합금(72)은 게이트(74)를 통해 가열된 주형(76) 내에 공급된다. 그러나, 상기 주형은

[0154] 복수의 고온 액체 합금의 흐름이 고온 주형을 통해 공급되어 와이어 또는 케이블의 개별적 편조(80)를 형성하도록 합금 흐름을 분할하게 설계된 복수의 채널(78)을 포함한다. 이를 개별적 스트랜드(strand)는 이어서 물딩 온도로 유지된 편조 장치(82)에서 편조된 다음, 편조 와이어(84)는 주변 온도로 냉각되어 냉각기(86) 내에서 다중 스트랜드 와이어 또는 케이블을 형성한다. 이러한 장치를 이용하여 다양한 치수와 성질을 갖는 케이블 및 와이어를 형성할 수 있다.

[0155] 마지막으로, 재료의 연속형 시트를 성형하기 위한 압출 다이 공구(90)의 보다 구체화된 예시를 도 17에 개략적으로 나타낸다. 이 실시예는 용융 스테이지(92), 열교환기(94), 주입기(96) 및 다이 공구(98)를 보다 구체적으로 나타낸다. 초기 용융 온도 및 초기 주입 압력을 유지할 수 있는 임의의 적합한 용융 스테이지를 사용할 수 있지만, 상기 간단한 실시예는 RF 가열 온도 제어기(102) 및 칼럼 높이 압력 제어기(104)를 가진 용기(100)를

나타낸다. 또 다른 실시예에서, 용융 스테이지는 용융체를 소킹(soaking)하기 위한 전처리 스테이지 및 등온 용융을 보장하기 위한 교반 장치를 또한 포함할 수 있다.

[0156] 마찬가지로, 급냉 스테이지용으로 임의의 적합한 열교환기를 사용할 수 있지만, 도 18에 더 상세히 나타낸 급냉 스테이지(94)는 적절한 급냉을 달성하고 재료의 결정화 노우즈를 피하기 위한 전도 및 대류 패턴의 조합을 포함한다. 예를 들면, 도 18에 나타낸 열교환기(94)의 예시적 실시예는 액티브 냉각기(active cooler)(106)를 갖추고 있으며, 합금을 노우즈 온도 미만으로 급속히 냉각하기 위해 전도 및 대류의 조합에 의해 열교환을 촉진하는 좁은 유동 채널 및 성형된 편(fin)(108)을 활용한다. 상기 열교환기에는 또한 온도의 적극적 제어를 위한, 온도 및 냉각 가스 유동을 감지하는 열전대(110)가 설치되어 있다.

[0157] 마지막으로, 액체 합금을 다이 공구 내에 제어하면서 공급하기에 적합한 임의의 주입기를 이용할 수 있다. 도 17에 나타낸 예시적 실시예에서, 주입기(96)는 컨트롤 스크류 드라이브(112)로서, 회전수, 컨트롤 피치 및 스크류 압축을 활용하여 주입기 내에 원하는 압력과 유속을 얻을 수 있다. 이를 파라미터를 제어하기 위해 컴퓨터 피드백 컨트롤(114)에 유량계를 연결할 수 있다. 상기 컴퓨터 컨트롤은 또한 용융 스테이지의 압력과 온도, 열교환기의 온도 및 주입기 속도를 제어함으로써, 단계 A 및 B의 진행중에 요구되는 열가소성 공정 윈도우 내에 공정을 적극적으로 유지시킬 수 있다.

[0158] 액체 합금의 급냉 온도를 적극적으로 제어하기 위한 열교환기의 이용은 재료의 임계 주조 두께를 늘리는 데에도 활용될 수 있다. 예를 들어, Vitreloy-106 재료의 두께 5mm 액체층에 대한 냉각 프로파일에 대해 분석을 행하였는데, 그의 TTT 다이어그램은 재료의 열 흐름 방정식의 해에 기초하여 도 5에 나타낸다. 이 분석에서 5.0mm 두께의 Vitreloy-106 슬라브의 경우, 중심선 온도 T_0 에 대해 열 전도가 6.9s에 불과하고, $\Delta T = T_{\text{initial}} - T_{\text{mold}}$ 인 경우 초기 온도의 0.1로 떨어지는 것으로 측정되었다. 초기 온도가 $T_{\text{initial}} = 1200\text{K}$ 이고 주형의 온도가 $T_{\text{mold}} = 673\text{K}$ 이면, 6.9s에서 중심선 온도는 726K이고, 13.8s에서 중심선 온도는 678K이다. 초기 6.9s인 동안 평균 냉각 속도는 $(527\text{K}/6.9\text{s}) = 76\text{K/s}$ 이다. 그러나, 900K에서 "노우즈 통과"이지만, 합금은 $(300\text{K}/2.4\text{s}) = 125\text{K/s}$ 의 임계 냉각 속도를 갖는다. 따라서, 이 실시예에서 주변 온도 냉각으로는 비결정질 재료의 제조가 가능하지 않다.

[0159] 유사하게, 두꺼운 주형 내 단순한 열 전도에 의해 냉각된 액체 합금의 실린더 및 판에 대한 열 흐름 방정식 해로부터 하기 식이 도출될 수 있다. 식은 주형의 열 전도도가 적어도 액체 합금의 약 10배라고 가정한다. 방정식에서, T_1 은 합금의 액상선(liquidus) 온도이고, κ 는 합금의 열 확산도로서 $\kappa = K_t / C_p$ 이며, 여기서 K_t 는 주형의 열 전도도(단위: $\text{Watts}/\text{cm}\cdot\text{K}$)(구리, 몰리브덴과 같은 전형적 주형 재료에 대한 K 의 예시적 값은 $K_{\text{cu}} = 400\text{Watts}/\text{m}\cdot\text{K}$ 및 $K_{\text{Mo}} = 180\text{Watts}/\text{m}\cdot\text{K}$ 임)이고, C_p 는 합금의 비열($\text{J}/\text{cc}\cdot\text{K}$ 단위로 단위 체적당)이다. 중심선의 온도가 $0.85T_1$ 에서 $0.75T_1$ 로 통과할 때, 샘플의 중앙선(판 중심 또는 실린더 중심)에서의 냉각 속도를 이용함으로써 냉각 속도는 샘플 치수(판 두께 L , 실린더 직경 D ; 단위- cm)에 관계된다. 저하된 유리 전이 온도, $T_g/T_1 = 0.6$ (양호한 유리 형성체에 대해 일반적인 값)을 갖는 샘플에 대한 "핵형성 노우즈"의 위치이다. 결과는 주형 온도에 대해 비교적 독립적이다. 그것은 또한 유리 형성 합금(예: T_g/T_1)의 상세에 대해 비교적 독립적이다. 이러한 가정 하에, 임계 냉각 속도는 다음과 같이 임계 주조 두께에 관계될 수 있다:

[0160] 두께 L 인 판에 대해,

$$R_{\text{crit}}^{\text{plate}} = \text{임계 냉각 속도}(\text{K/s}) = 0.4 \kappa T_1 / L_{\text{crit}}^2 = 0.4 K_t T_1 / (C_p L_{\text{crit}}^2).$$

[0162] 직경 D 인 실린더에 대해,

$$R_{\text{crit}}^{\text{cyl}} = \text{임계 냉각 속도}(\text{K/s}) = 0.8 \kappa T_1 / D_{\text{crit}}^2 = 0.8 K_t T_1 / (C_p D_{\text{crit}}^2).$$

[0164] 예를 들면, Vitreloy 1, $K=0.18\text{Watts}/\text{cm}\cdot\text{K}$, $C_p=5\text{J}/\text{cm}^3\cdot\text{K}$, $T_1=1000\text{K}$ 에 대해:

$$R_{\text{crit}}^{\text{plate}} \approx 15/L^2 (\text{L의 단위: cm}) \Rightarrow \text{임계 냉각 속도로서 } 1.8\text{K/s}, D_{\text{crit}} = 2.9\text{cm}.$$

$$R_{\text{crit}}^{\text{cyl}} \approx 30/D^2 (\text{D의 단위: cm}) \Rightarrow \text{임계 냉각 속도로서 } 1.8\text{K/s}, D_{\text{crit}} = 4.1\text{cm}.$$

[0167] Vitreloy-1의 열적-물리적 성질을 이용한 샘플 관계식으로부터 추정한 여러 가지 합금의 임계 냉각 속도(일반적으로 양호한 근사값)를 하기 표 IV에 나타낸다.

[0168]

합금	실험적 주조 두께(cm)		임계 냉각 속도
	실린더	판	
Vitreloy 1	4.1cm ^c	2.9cm	1.8K/s ^m
Vitreloy 101	0.35cm ^m	0.25cm	247K/s ^c
Vitreloy 4	1.2cm ^m	0.9cm	21K/s ^c 26K/s ^m
Vitreloy 106a	1.9cm ^c	1.35cm	7K/s ^m
Fe계 유리	0.35cm ^m	0.25cm	247K/s ^c
Ni계 유리	0.3cm ^m	0.21cm	340K/s

[0169] (c = 계산값) (m = 측정값)

[0170] 임계 주조 두께를 팽창시키기 위한 열교환기의 이용은 이론적 TTT-곡선, Vitreloy-1에 기초한 유동학, 및 도 18에 도시된 바와 같은 1mm 채널을 가진 열교환기 구조의 가정을 이용하여 모델로 삼을 수도 있다. 여러 가지 합금의 TTT-곡선은 Vitreloy-1 TTT-다이어그램의 $t_x(T)$ 곡선의 시간을 변위시킴으로써 추정할 수 있다. 다시 말하면, Vitreloy-1 또는 Vitreloy-106의 TTT-다이어그램(측정값)을 채택할 수 있고, 시간 스케일링 방법론을 λt 만큼 변위시킨 곡선 전체와 함께 이용할 수 있다. 여기서 λ 는 Vitreloy-1의 노우즈로의 시간에 대한 합금의 노우즈로의 시간의 비율이다.

[0171] 이러한 관계를 이용하여, 두께 1cm의 팽창된 판을 주조하기 위해 1mm 채널(채널 폭 1mm 및 "핀" 폭 1mm) 팽창기가 사용되며, 이어서 재료는 1cm 판의 개구부 내로 이동된다. 교환기는 주조 압력 구배의 증가에 의해 상쇄되지 않는 한, $r_1 \sim 100$ 의 비율로 흐름을 감소시킬 것이다. 따라서, 총 주조 압력을 더 높아질 것이다(~100MPa). 이것은 교환기 내의 유동 불안정성이 부품 품질을 저하시키지 않을 것이기 때문에 불이익 없이 행해질 수 있다 (불안정성은 최종 몰딩 스테이지에서 줄어든다(예: 개방 판)). 따라서, 1cm 두께의 판(개방 섹션에서)을 주조하려면 적어도 $\varepsilon_{tot} \sim 10$ 의 총 변형이 필요하다. 비율 λ 는 공정 시간 내에 상실된다(TPC 온도에서). 고로, Vitreloy-1에서 이용 가능한 총 TPC 변형을 비교할 필요가 있다(TPC 처리 차트). 예를 들면, Vitreloy-1에 대해 총 변형 10을 λ 만큼 짧아진 시간 내에 얻어야 한다. 실행 가능한 공정을 위해 요구되는 조건(이용 가능한 변형 6000을 600s 내에 사용(Vitreloy-1))은 다음과 같이 되며:

$$\varepsilon^{available} = 6000 / \lambda = 6000 / 137 = 44 > \varepsilon_{tot} = 10 \quad (7)$$

[0173] 이것은 표 I 및 II에 나타낸 바와 같이 달성될 수 있다.

[0174] 결론적으로, 1mm 채널로 냉각 속도는 ~1000K/s가 될 것이다. 따라서, 본 발명에 따른 연속 주조 방법을 이용하여 Ni계 또는 Fe계 합금으로 된 1cm 두께의 판을 주조할 수 있다. 또한, 표 IV에 수록된 모든 합금은 본 발명에 따른 열교환기 방법을 이용하여 처리 가능성이 높아진다. 따라서, 도 17 및 18에 나타낸 본 발명의 실시예에 따른 적극적 열교환 장치를 이용하면, 두께가 ~1cm인 부품을 제조하는 데 있어서 임계 냉각 속도는 더 이상 제약이 되지 못한다. 상기 방법은 본질적으로 금속성 유리 형성 액체의 가공성에 "영향을 주는(leveraging)" 수단을 제공하여, 임계 주조 치수를 높일 수 있게 하고 부품을 제조해 낼 수 있는 합금 조성의 범위를 훨씬 넓게 열어 준다.

[0175] TPC 장치에 대한 이상과 같은 설명은 통상적 주형 및 다이 공구에 초점을 맞추었지만, 본 발명을 이용하여 임의의 적합한 성형 공구를 활용할 수 있음을 이해해야 할 것이다. 예를 들면, 개별적 부품을 제조하는 데에 분할 몰드형 다이와 같은 폐쇄 다이 또는 폐쇄 캐비티 다이를 이용할 수 있다. 이와는 달리, 압출 다이 공구와 같은 개방 캐비티 다이를 연속 주조 조작용으로 사용할 수 있다.

[0176] 본 발명은 또한 여기에 설명된 열가소성 주조 방법 및 장치로 만들어지는 제품을 제공한다. 예를 들면, TPC 공정의 고품질 무결점 특성 때문에, 상기 방법은 광학적 활성 표면과 같은 서브미크론 특성을 가진 부품의 제조에 이용될 수 있다. 따라서, 초고정밀 부품, 즉 $10\mu\text{m}$ 미만의 기능성 표면 특성을 가진 제품을 위한 마이크로 복제

또는 심지어 나노 복제(nanoreplication)도 가능하다. 그 밖에, TPC의 등온에 가까운 조건과 함께 Tg보다 높은 온도에서의 연장된 공정시간은 부품에서 내부 응력 분포를 실질적으로 감소시킬 수 있게 하여, 집적도가 높고 열 응력이 감소된(약 50MPa 미만), 기공성 없는 물품의 제조를 가능하게 한다. 그러한 부품에는, 예를 들면, 전자 패키징, 광학 부품, 고정밀 부품, 의료 기구, 스포츠 기구 등이 포함된다. 바람직하게는, 최종 제품을 포함하는 합금은 적어도 약 1.5%, 더욱 바람직하게는 약 1.8%의 탄성 한계를 가지며, 보다 더 바람직하게는 약 1.8의 탄성 한계와 적어도 약 1.0%의 굽힘 연성을 가짐으로써 우수한 비결정질 특성을 나타낸다.

[0177] 이상과 같은 설명은 본 발명의 현재 상태로 바람직한 실시예를 참고로 제시되었다. 해당 분야 및 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자는 본 발명의 원리, 사상 및 범위로부터 의미있게 일탈함이 없이 상기 설명된 구조 및 공정에 변경 및 변화를 행할 수 있음을 알 것이다.

[0178] 따라서, 전술한 설명은 수반되는 도면에 설명되고 예시된 그대로의 구조에만 해당되는 것으로 해석해서는 안되며, 가장 완전하고 공정한 범위를 가지게 되어 있는 후속 청구의 범위와 일치하는 한편 그것을 지지하는 것으로 해석되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0046] 본 발명의 이러한 특징, 이점 등은 첨부하는 도면과 함께 고려할 때 이하의 상세한 설명을 참조함으로써 더욱 잘 이해될 것이다.

[0047] 도 1은 본 발명에 따른 열가소성 주조 공정의 일례에 대한 플로차트이다.

[0048] 도 2는 본 발명에 따른 열가소성 주조 공정을 나타내는 그래프이다.

[0049] 도 3은 두 가지 비결정성 합금의 결정화 성질을 비교한 그래프이다. 이 도표를 시간-온도 변환 다이어그램이라 칭하며, 여러 가지 과냉각 온도에서 액체가 결정화를 시작하기 전까지 경과되는 시간을 예시한다.

[0050] 도 4a는 본 발명에 따른 제1 예시적 비결정성 합금에 대한 DSC 스캔의 예시적 개략도이다.

[0051] 도 4b는 본 발명에 따른 제2 예시적 비결정성 합금에 대한 DSC 스캔의 예시적 개략도이다.

[0052] 도 5는 본 발명에 따른 비결정성 합금의 시간-온도 변환 다이어그램이다.

[0053] 도 6은 비결정성 합금의 성질이 온도에 대한 변형률에 의존하는 것을 나타내는 그래프이다.

[0054] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 주조 장치의 단면 개략도이다.

[0055] 도 8은 액체의 중심선에서 다이 공구를 통해 흐르는 액체 합금의 시간에 대한 온도 이력(history)을 나타내는 그래프이다.

[0056] 도 9는 본 발명에 따른 열가소성 주조 공정과 종래의 주조 공정을 비교하는 그래프이다.

[0057] 도 10은 본 발명에 따른 비결정성 합금의 시간-온도 변환 다이어그램이다.

[0058] 도 11은 비결정성 합금의 성질이 온도에 대한 점도에 의존하는 것을 나타내는 그래프이다.

[0059] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 주조 장치의 단면 개략도이다.

[0060] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 주조 장치의 일부분의 단면 개략도이다. 이 도면은 용융체와 다이 공구 사이의 계면에서 논-슬립(none-slip) 경계 조건을 유지하기 위해 필요한 조건을 예시한다.

[0061] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 주조 장치의 팽창부(expansion section)의 단면 개략도이다.

[0062] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 주조 장치의 단면 개략도이다. 이 장치는 비결정성 합금과 제2 재료의 혼합물을 함유하는 복합 재료를 만드는 데 사용된다.

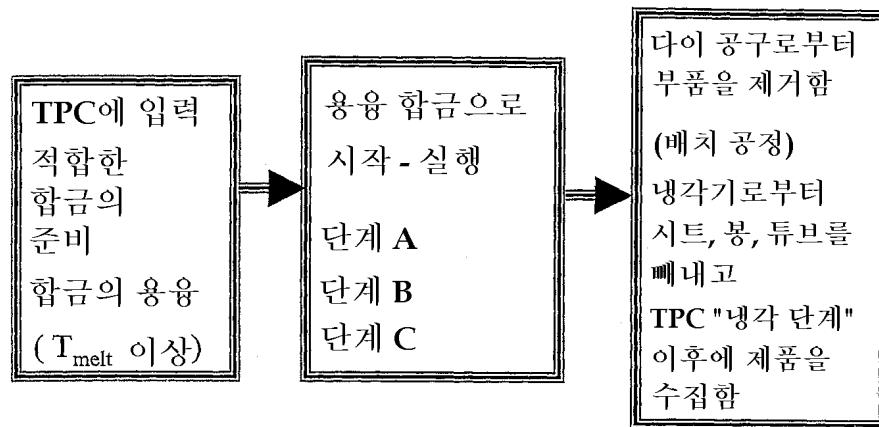
[0063] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 주조 장치의 단면 개략도로서, 편조선(braided wire)을 만드는 데 사용된다.

[0064] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 주조 장치의 단면 개략도이다.

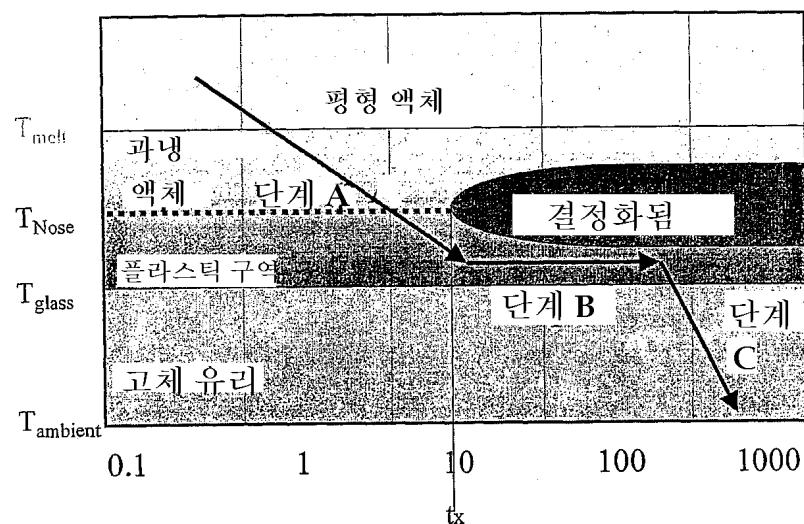
[0065] 도 18은 도 17에 나타낸 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 주조 장치의 열교환부의 단면 개략도이다.

도면

도면1

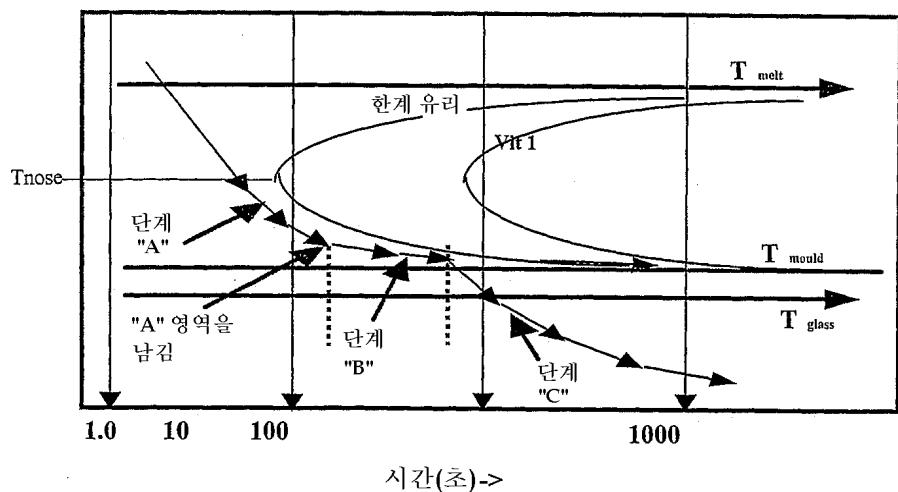


도면2

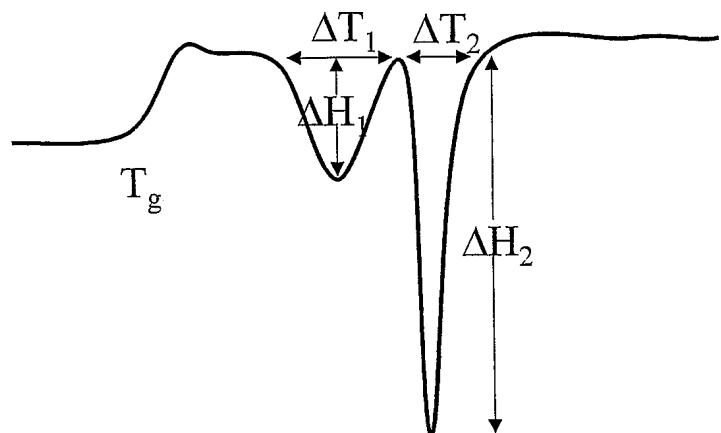


도면3

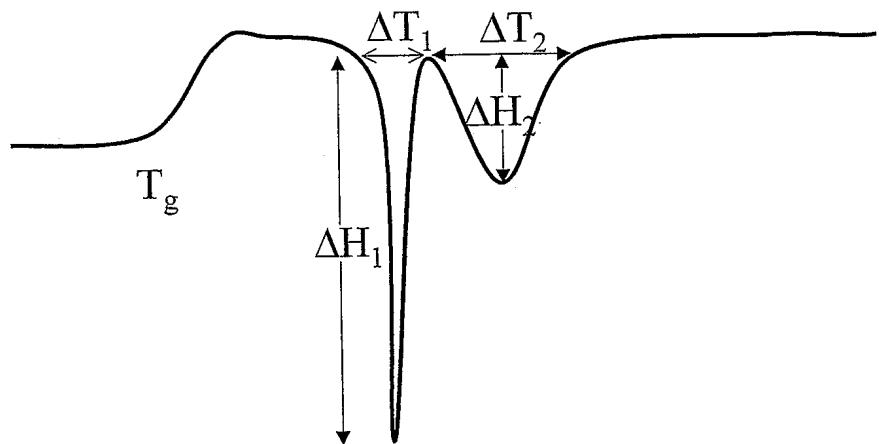
Vitreloy 1 대 한계 유리 ~6-7초에 "노우즈" 핵형성을 갖는 성형 합금



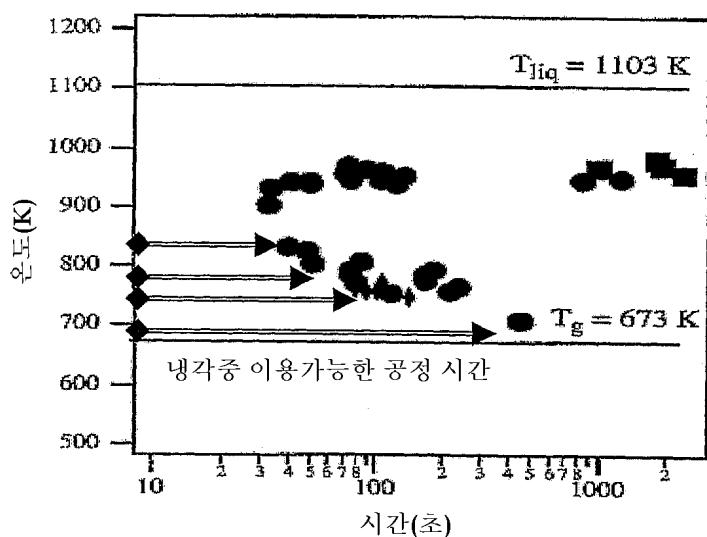
도면4a



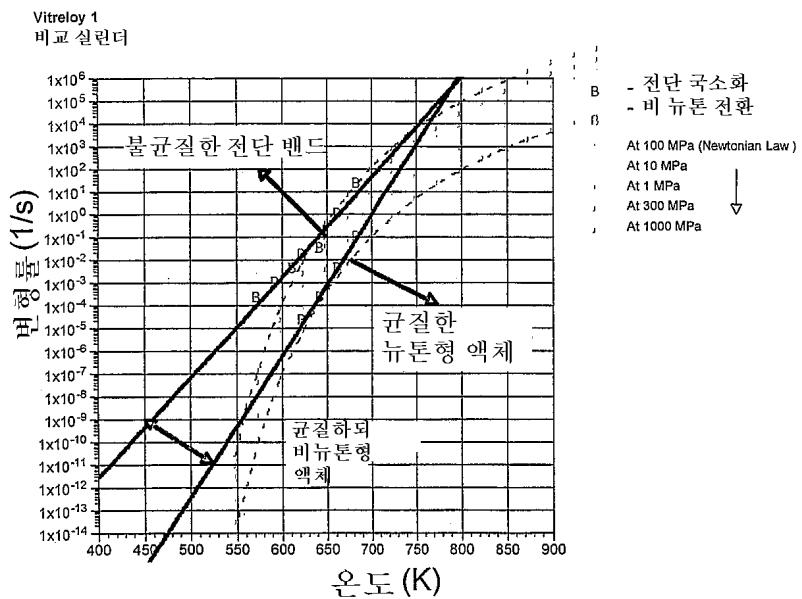
도면4b



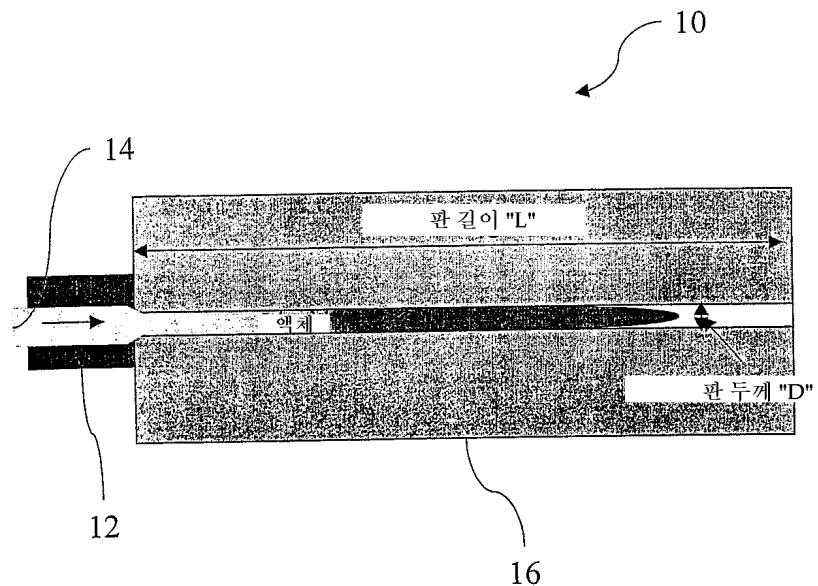
도면5



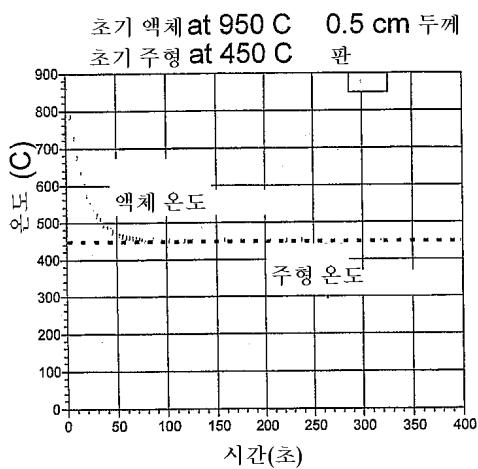
도면6



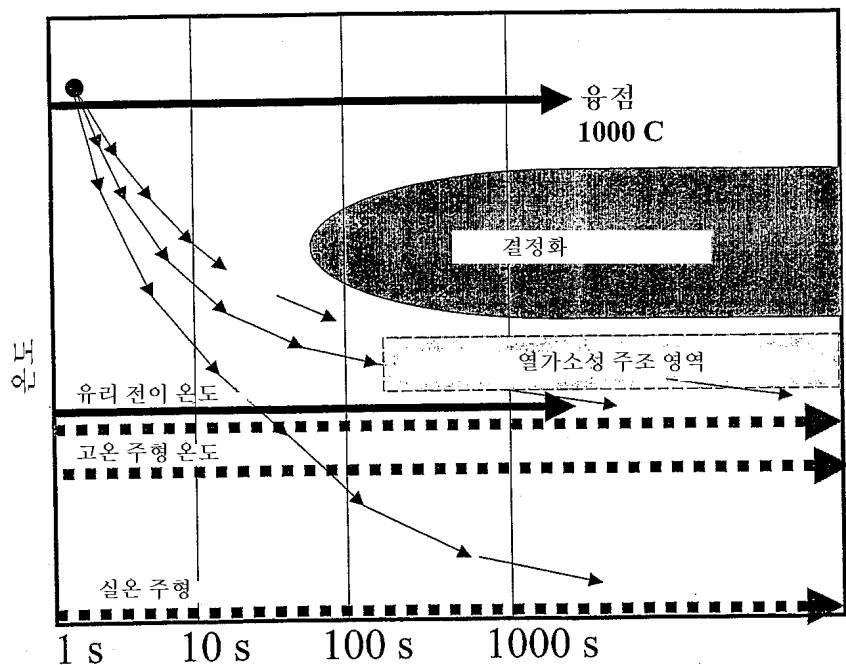
도면7



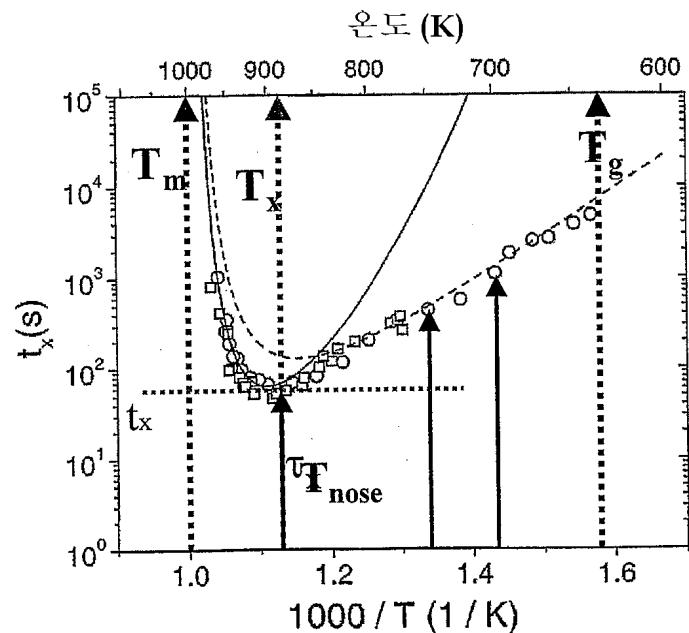
도면8



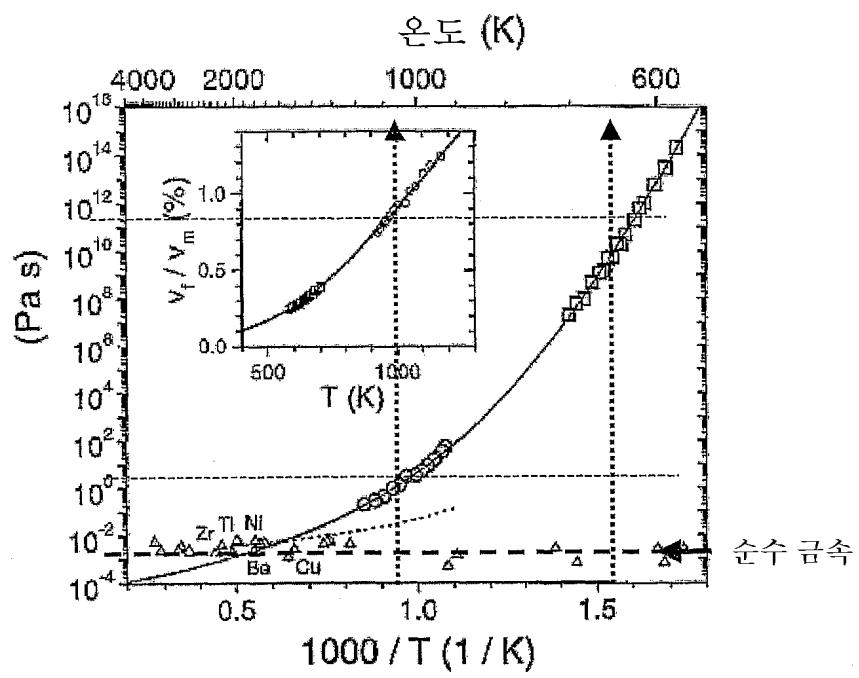
도면9



도면10



도면11



데이터에 맞춤

$$\eta(T) = \eta_0 \exp[-DT_0/(T-T_0)]$$

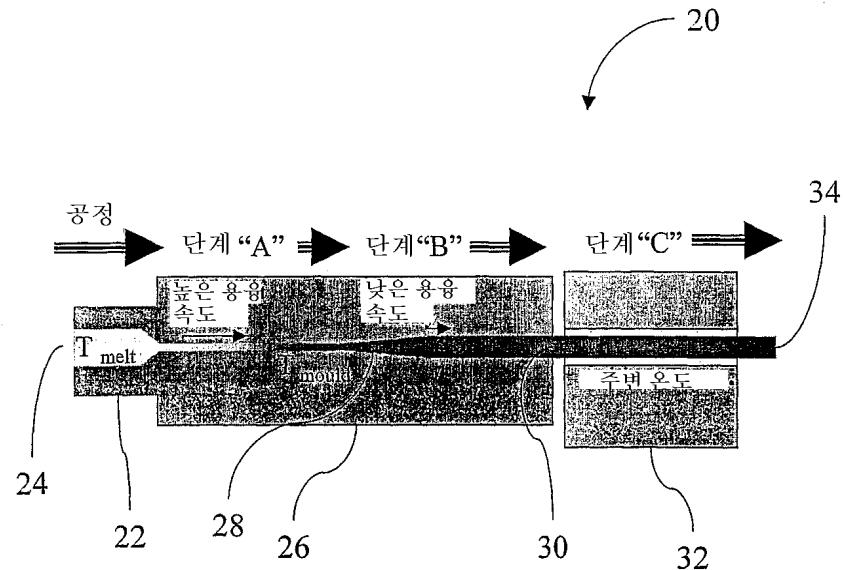
$$\eta_0 = 4 \times 10^{-5} \text{ Pas-s}$$

$$D = 18.5$$

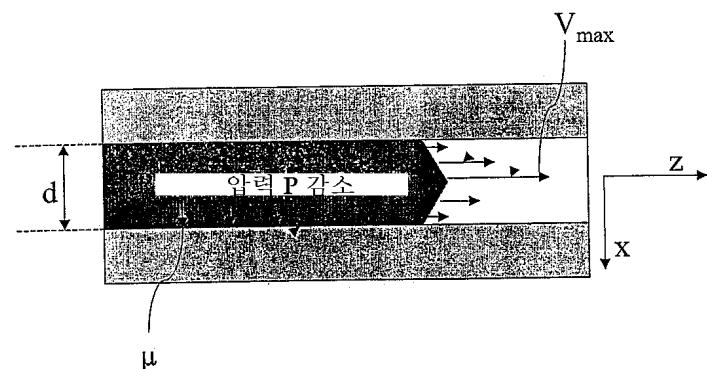
$$T_0 = 412 \text{ K}$$

↔ T_{nose} ↔ T_g

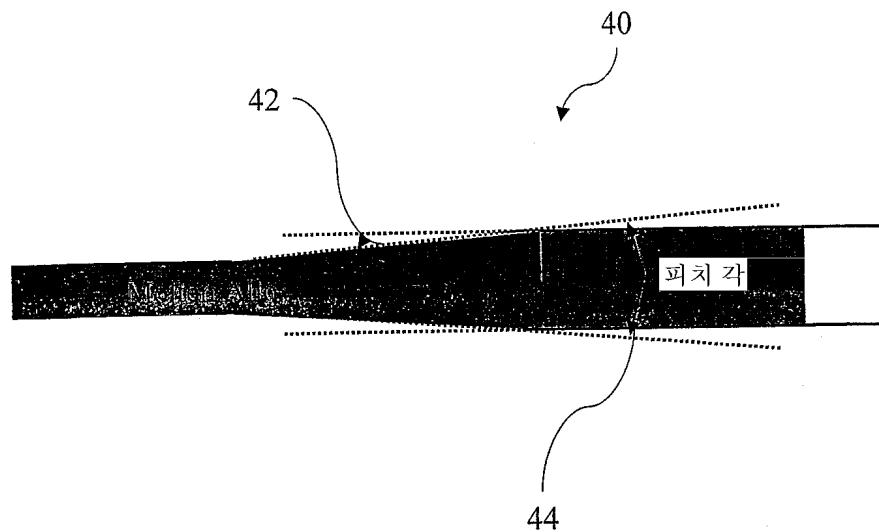
도면12



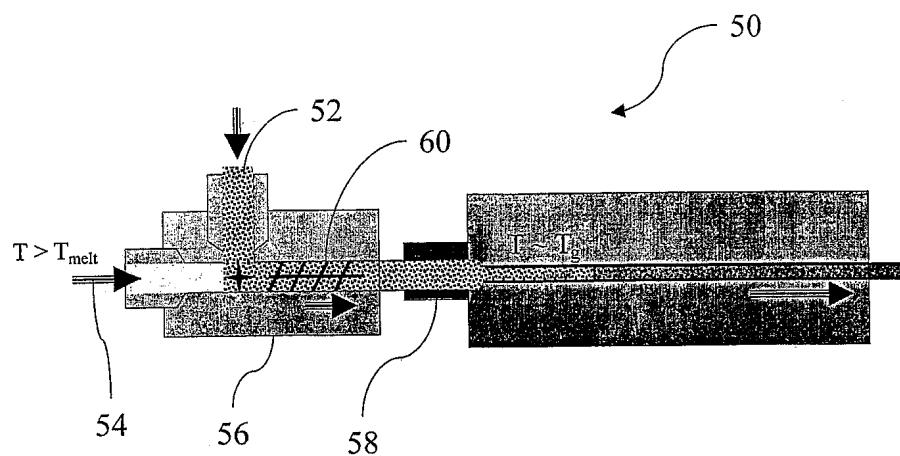
도면13



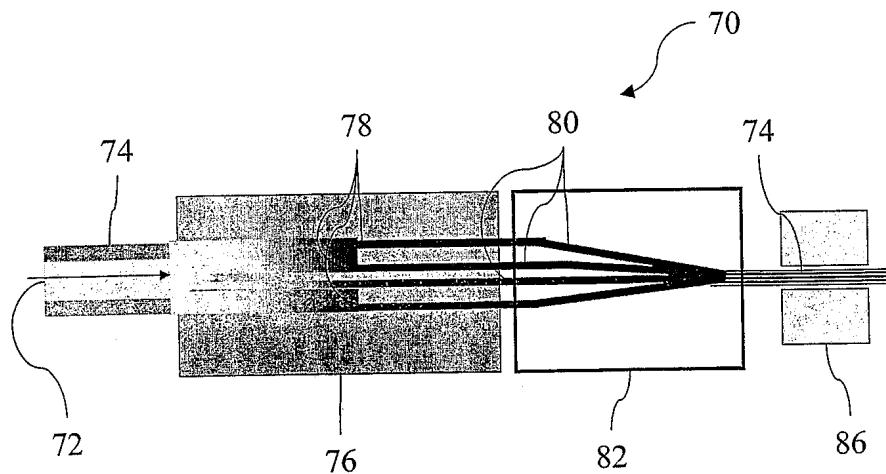
도면14



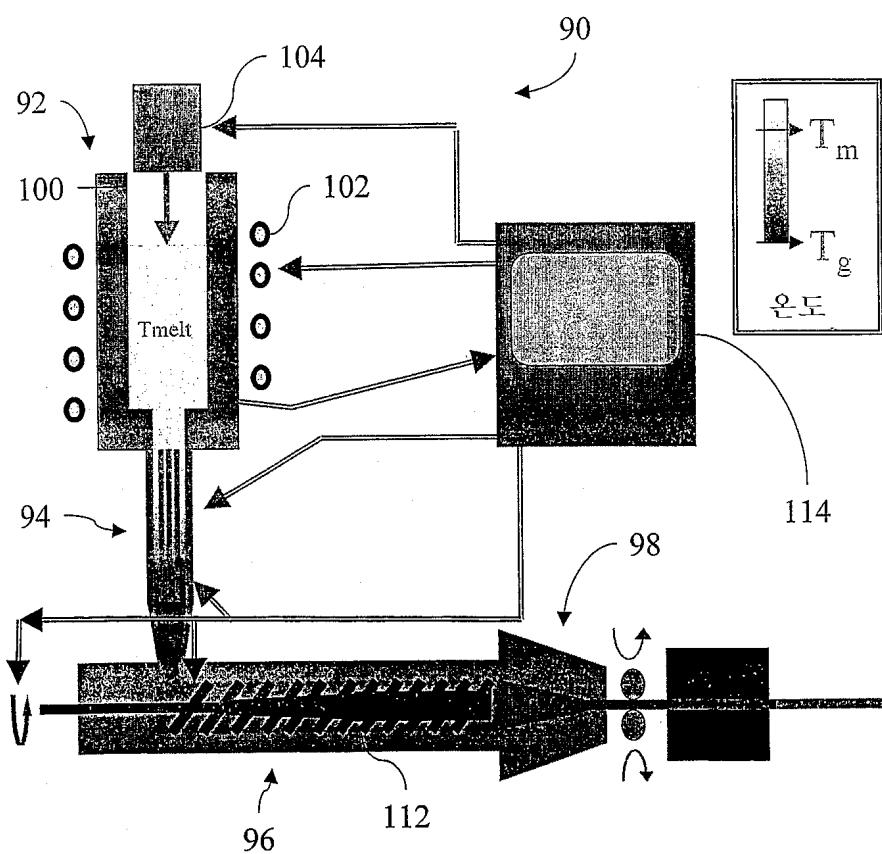
도면15



도면16



도면17



도면18

