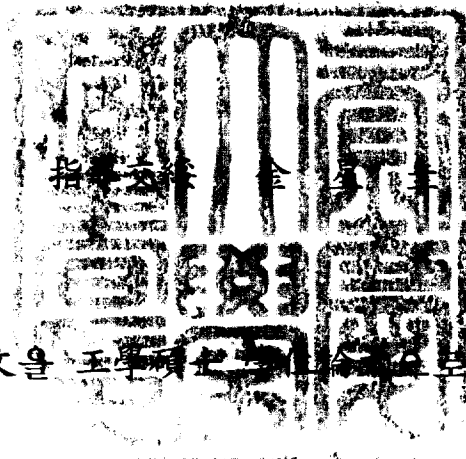


工學碩士 學位論文

Cu-Ni-Zr-Ti-Be 비정질 벌크 합금의 제조 및 특성에 관한 연구



이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

소재프로세스 공학과

高禮煥

高禮煥의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005年 12月 22日

主 審	工學博士	朴 興 日	
委 員	工學博士	金 星 圭	
委 員	工學博士	李 吉 根	

목 차

Abstract

제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	2
2.1. 비정질 합금의 정의	2
2.2 비정질 합금의 특성	3
2.2.1 유리전이(glass transition)	3
2.3 비정질 합금의 발전과정	9
2.3.1 비정질합금 출현	10
2.4 비정질 형성에 영향을 주는 인자	15
2.4.1 액상의 응고	19
2.4.2 균일 핵생성(Homogeneous Nucleation)	24
2.4.3 불균일 핵생성(Heterogeneous Nucleation)	26
2.4.4 점성(Viscosity)과 T_g 의 관계	27
2.4.5 High glass forming ability 인자	28
2.5 기계적 성질	30
2.5.1 비정질 합금의 파괴거동	31
제 3 장 실험방법	33
3.1 합금설계	33
3.2 모합금 제조	35
3.3 급속 응고법을 이용한 리본 시편 제조	38

3.4 벌크 시편의 제조	40
3.5 구조분석	43
3.5.1 X-선 회절 분석	43
3.5.2 주사전자현미경 관찰	43
3.6. 열분석	44
3.6.1 시차주사열량 분석	44
3.6.2 시차열분석	45
3.7 기계적 특성 평가	46
3.7.1 압축 시험(Compression test)	46
3.7.2 미소 경도 시험	46
 제 4 장 실험결과 및 고찰	 47
4.1 비정질 형성능 (Glass Forming Ability, GFA)	47
4.2 $\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{6-x}\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18-x}\text{Be}_{(1, 2, 3)}$ 계 합금	51
4.3 $\text{Cu}_{45+x}\text{Ni}_{13-x}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$ 계 합금	57
4.4 $\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{39-x}\text{Ti}_x\text{Be}_3$ 계 합금	63
4.5 $\text{Cu}_{50-x}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_x$ 계 합금	69
 제 5 장 결 론	 78
 참 고 문 헌	 79
 감사의 글	 81

A Study on Fabrication and Properties of Cu-Ni-Zr-Ti-Be Bulk Amorphous Alloys.

Ye Whan Ko

*Department of Materials Processing Engineering, Graduate School.
Pukyong National University*

Abstract

The Effect of Be addition on thermal stability, the glass forming ability (GFA) and mechanical properties of Cu-Ni-Zr-Ti-Be alloys obtained by melt spun and suction casting methods have been investigated by using of X-ray diffraction, thermal analysis (DSC, DTA), compression test and micro-Vickers hardness(Hv) testing. The $\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_{18}$ alloy was produced in the rod shape 6mm diameter using the Cu-mold suction casting method. The reduced glass transition temperature ($\text{Trg} = T_g/T_m$) and the supercooled liquid region ($\Delta T_x = T_x - T_g$) of $\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_{18}$ amorphous bulk alloy were 0.611 and 49.1 K respectively.

Hardness, compression strength and elongation of the alloy were 620 DPN, 2.0 GPa and 1.8% respectively.

1. 서 론

비정질합금은 고강도 소재이며, 우수한 내부식성 및 내마모 저항성, 낮은 전기 및 열전도도, 우수한 자기적 특성 등 결정질 재료에 비해 우수한 물성을 갖추고 있는 이상적인 재료이다.⁽⁷⁾ 1960년 Duwez에 의해 $Au_{75}Si_{25}$ 합금에서 비정질합금이 최초로 발견된 이후⁽¹⁾, 이것은 액체 급냉법에 의한 비정질 금속 제조에 관한 연구의 발단이 되었다. 그러나 초기에 제조된 비정질 합금의 형태는 미소한 박판이나 세선, 분말 등의 형상이었기 때문에 공업적인 응용에 제한되었지만, 비정질 합금 제조기술이 발전함에 따라 균일한 리본형태의 소재가 제조되었고, 이것은 비정질 합금의 여러 가지 특이한 성질을 발견하는 계기를 만들었다.

비정질 재료의 가장 큰 장점은 벌크 비정질합금의 승온시 결정화 이전에 50K정도의 구간동안은 viscosity가 낮은 과냉각액상으로 존재하며 냉각시, 이 과냉각상은 다시 비정질합금으로 천이하는 것이다.⁽⁸⁾ 이러한 특성이 가공을 매우 용이하게 할 수 있으며, 유리전이온도가 낮으므로 에너지 절약적인 측면에서도 큰 장점을 지닌다. 최근에는 적절한 결정화 처리를 통해 nano size의 미세구조를 갖는 소재의 연구도 활발히 진행 중에 있다.

비정질 합금이 가지는 특이한 성질을 이용하여 구조용 재료로 사용하기 위한 여러 연구가 현재까지 진행되고 있지만, 귀금속 재료에 머물러 있으며, 공업적으로 중요한 Fe, Co, Ni, Mg, Al, Ti 기 합금에서 비정질 상을 얻기 위해서는 매우 높은 냉각속도가 필요하므로, 상업적으로는 활성화 되지 못하고 있는 실정이다. 최근에는 선진국을 중심으로 Zr계, Cu계, Mg계, Fe계 등의 다양한 합금계에서, 낮은 냉각속도에서도 제조가 가능한 벌크 비정질 합금 개발연구가 추진되고 있다. 그 성과중 하나로 비정질 벌크의 크기가 $\Phi 25$ 인 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 합금이 발견되었다.⁽⁸⁾ 그러나 이 합금은

상대적으로 고가이며 전략 원소인 Zr과 독극물 원소인 Be가 다량으로 포함되어 있으므로 공업적인 대량생산에는 적합하지 못하며, 작업자의 안전을 보장하기 힘든 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 상대적으로 저렴하고 구하기 쉬운, Cu를 중심원으로 선택하고, 소량의 Be첨가를 기본 원칙으로 하여 Cu-Ni-Zr-Ti-Be 계 비정질 벌크합금을 제조 하였고, 이 벌크합금의 비정질 형성능과 기계적 특성을 조사하였다.

2. 이론적 배경

2.1 비정질 합금의 정의

일반적인 고체는 점성(viscosity)이 상온에서 $10^{13.6} \text{Nsm}^{-2}$ 을 초과하는 재료를 말하며 적당한 응력 하에서는 어떠한 변형도 발생하지 않는다. 또한 결정구조에서 원자가 기하학적으로 연관된 하나의 결정격자를 가지고 주기적으로 배열하고 있는 이른바 장범위 병진 주기성(long range translational periodicity)을 하고 있다. 각각의 원자는 좁은 공간에서 열진동을 한다. 액체 재료의 경우, viscosity가 상온에서 10^{-3}Nsm 정도이고 열진동에 의해 병진주기성이 결여된 무질서한 원자구조 배열을 가지는데, 원자들 간의 배열에 있어서 원자의 고유한 직경 이외에는 잉여의 공간이 존재하지 않으므로 dense random한 구조적 특징을 가진다. 이와 같은 원리로 용융된 금속을 급냉응고 시키면 액상 그대로의 원자구조를 지닌 체 응고된다. 이러한 상태를 비정질이라 한다.

비정질의 원자구조는 장 범위적 주기성이 결여된 액체의 구조와 유사하며, 이는 X-ray 회절분석에 의해 명확히 관찰될 수 있다. X-ray 회절분석에서 비정질의 경우 하나의 넓은 회절패턴이 관찰되나 결정질의 경우 날카로운 여러 개의 Bragg peak이 관찰된다. 비정질과 nano scale 의 다결정과는 구분이 어려우나 이 또한 유리전이 현상에 의해 구별되어질 수 있다.

2.2 비정질 합금의 특성

2.2.1 유리전이(glass transition)

비정질합금의 가장 중요한 특성은 유리전이이다. 유리전이란, 온도변화에 따라서 비정질 합금의 체적 및 열용량의 온도 의존적 특성인 비열이 불연속적으로 변화하는 현상을 말한다. 그러나 그 값은 결정이나 액체나 큰 차이가 없다. Fig. 2.2.1.1은 온도의 변화에 따른 비정질과 액상과 결정상의 비열 변화를 나타낸 것으로서⁽⁹⁾, T_g 에서 비열의 불연속적인 변화를 나타낸 것이다. T_g 이하의 비정질을 유리(glass)라 하고 T_g 에서 용고점(T_m) 이하까지의 비정질을 과냉각액체(undercooled liquid)라 한다. 또한 결정상의 T_m 에 대한 T_g 의 비로서 환산유리온도(reduced glass transition temperature, T_{rg})를 정의할 수 있다.

한편 일반적으로 액체를 서냉하면 T_m 에서 결정화된다. 냉각속도를 증가시키면 액상은 T_m 을 통과하여도 바로 결정화되지 않고 어느 온도까지 과냉 액체상태를 유지한다. 냉각속도를 빠르게 하여 저온까지 냉각시키면 액상 구조는 그대로 유지된 채 원자의 상호이동이 불가능하여 비정질화 된다. 이 고화되는 온도경계는 액상의 점성이 $10^{13.6} \text{Nsm}^{-2}$ 가 되는 지점으로 간주하며, 이때의 온도를 T_g 라 정의한다. Fig. 2.2.1.2 는 액체에서 고체로의 냉각과정을 점도 변화의 측면에서 나타낸 것이다.⁽¹⁰⁾ 또한 유리전이는 부피 변화과정을 통해 정의될 수 있다. Fig. 2.2.1.3 은 액상을 냉각함으로써 나타나는 부피변화를 나타낸 것이다.⁽¹¹⁾ 그림에서와 같이 T_m 에서 결정질 고상이 형성되는 경우에는 체적의 급격한 감소를 보이는 반면에 유리가 형성되는 경우에는 T_g 라 불리는 온도영역에서 체적이 온도에 따라 점진적으로 감소하는 특징이 나타난다. 이와 같은 현상은 체적뿐만 아니라 엔트로피나 엔탈피의 온도에 따른 변화에서도 볼 수 있다.

유리전이현상은 매우 복잡해서 아직도 완전히 이해하고 있다고는 보기 어렵다. 지금까지 자유부피, 열역학적 상전이, 엔트로피, 구조적인 이완, 점성 등 여러 가지 관점에서 유리전이에 대한 이론들이 전개되었지만 어떠한 다른 이론으로도 이 현상의 모든 국면이 설명되지는 않고 있다.

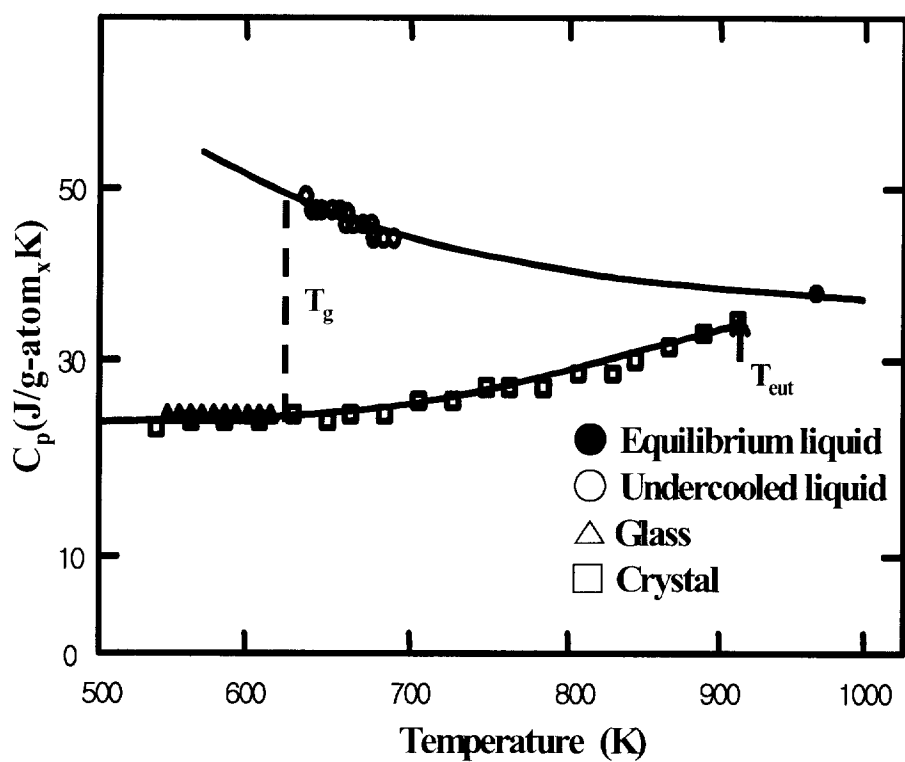


Fig. 2.2.1.1. Heat capacity curves of the Zr-Ti-Cu-Ni-Be glass, the corresponding liquid and crystalline solid as a function of temperature

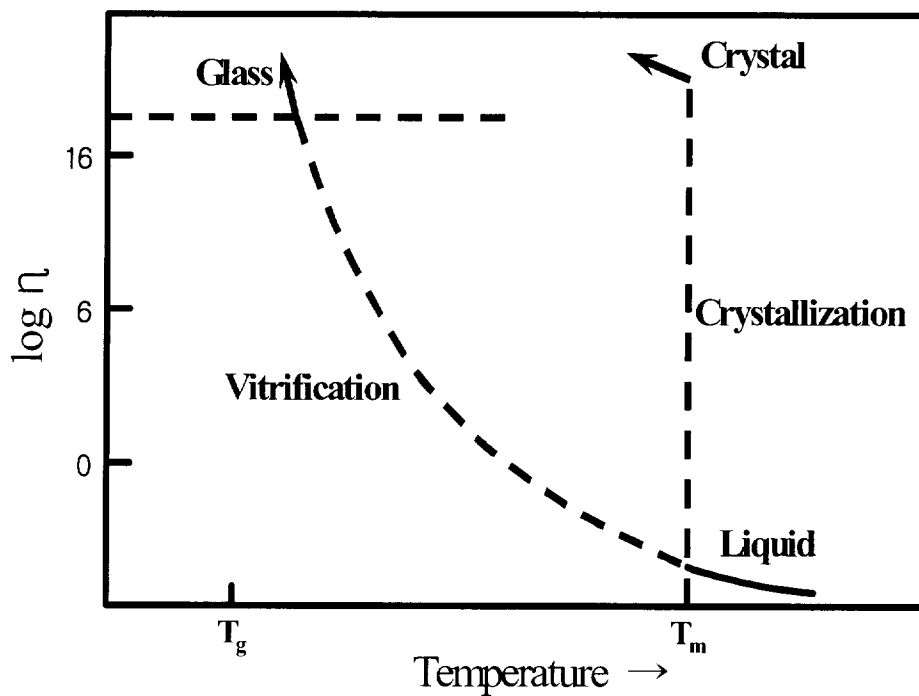


Fig. 2.2.1.2. Viscosity(η)-Temperature(T) behavior corresponding to crystallization and vitrification of a metallic melt

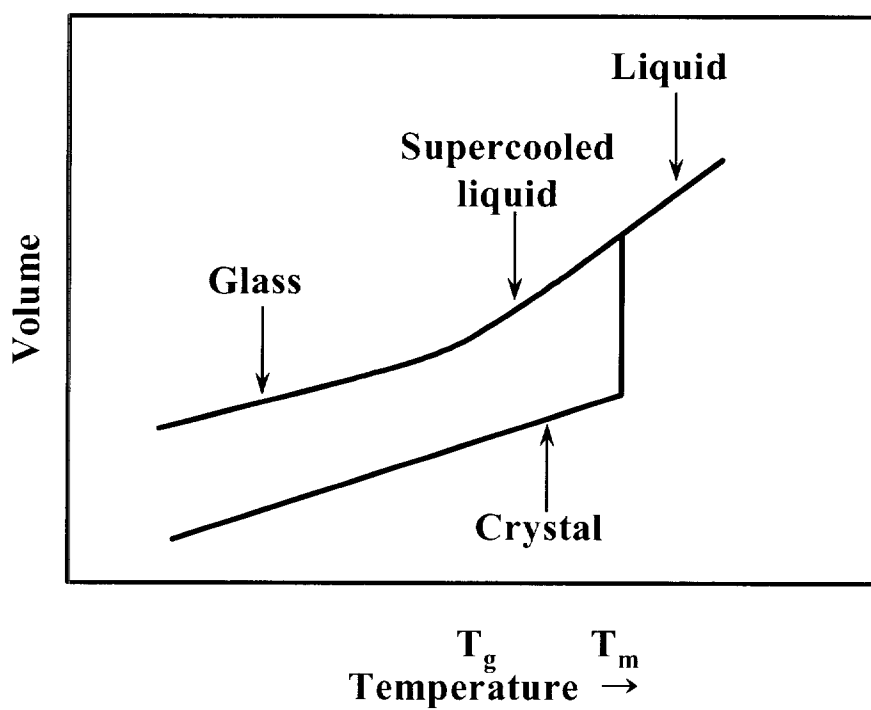


Fig. 2.2.1.3. Volume change during cooling of a liquid

2.3 비정질 합금의 발전과정

비정질 합금은 1960년 Caltech의 Duwez에 의해 $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ 합금에서 발견되었다.⁽¹³⁾ Duwez의 연구를 시작으로 다양하고 광대한 양의 연구가 수행되어 왔다. 이러한 연구를 통해서 비정질합금들의 구조와 특성이 결정질합금에 비해 우수한 것이 밝혀지면서 비정질합금에 대한 관심이 커져가고 다양한 분야에 적용이 고려되고 있다.⁽¹⁴⁻¹⁶⁾

1970년대 초와 1980년에 유리금속리본의 연속주조공정이 상업화 되면서⁽¹⁷⁾ 비정질합금의 연구가 더욱 가속화되고 비정질합금에 대한 학문적이고 상업적인 연구가 있었지만 냉각속도의 제한 때문에 얇은 리본의 제조에 국한되어 있어서 응용분야에 제약이 있었다. 학문적으로 Turnbull은 비정질합금에 큰 기여를 하였다. 그는 금속비정질 합금과 Silicate, 세라믹 유리, 폴리머 등과 같은 비금속 비정질금속유리에 명백한 유리전이 현상이 관찰됨을 발견하였다.⁽¹⁸⁻¹⁹⁾ 유리전이현상은 결정화 이전에 약간의 승온 온도의 변화에 의해 관찰된다.⁽²⁰⁾ Turnbull은 이를 통해 유리환산온도(Glass Transition Temperature) $T_g = T_g/T_m$ 을 정의하였고 합금의 유리형성능 (GFA: Glass Forming Ability) 결정인자로 사용하였다.⁽²¹⁾ Turnbull정의에 의하면 $T_g/T_m=2/3$ 일 때, 합금액상은 낮은 냉각속도에서도 비정질 상태로의 전이가 쉽다고 하였다.⁽²²⁾ 최근까지도 T_g 는 유리 형성능을 정의하는 가장 효과적인 방법으로 인식되어지고 있다.

2.3.1 비정질합금 출현

1974년 Chen에 의해 Pd-Cu-Si합금에서 suction-casting법을 통해 10^3 K/s의 낮은 냉각속도에서 수 mm의 비정질합금을 제조하였다.⁽²³⁾ 1982년 Turnbull에 의해 Pd-Ni-P-B합금에서 B_2O_3 플럭싱(fluxing)을 이용해 불 균일 핵생성을 제거함으로서 비정질 합금을 제조하였다.⁽²⁴⁻²⁵⁾

Fluxing을 통해 Pd-Cu-Si 합금에서 10 K/s의 낮은 냉각속도에서도 수 센티미터 직경의 비정질 합금이 제조 되었지만, Pd-Based합금은 Pd의 가격이 엄청나게 고가이므로 학문적으로는 가치가 있으나, 상업적으로는 그 가치를 잃어 더 이상 연구가 시행되지 않았다. 1980년대 MA법, 확산법, Ion-beam법, hydrogen absorption법 등 다양한 메카니즘의 비정질화 기술이 개발되었다. 이를 통해 다양한 종류의 비정질 금속이 제조되었다.⁽²⁶⁾

1980년 후반에 동북대학교의 Inoue교수에 의해 체계적으로 다원계 합금의 연구가 시작되었다.⁽²⁷⁻²⁹⁾ 또한 이를 통해 다시 비정질합금의 연구가 가속화되기 시작하였다.

Mg-Cu-Y, La-Al-Ni, Zr-Al-Ni-Cu, Zr-Al-Ni-Cu(Ti,Nb), Zr-Ti-Cu-Ni-Be, Ti-Ni-Cu-Sn, Cu-Zr-Ti-Ni, Nd-Fe-Co-Al, La-Al-Ni, Fe-Co-Zr-Nb-B, Fe-Al-Ga-P-C-B, Pr-Cu-Ni-Al, Pd-Ni-Cu-P 등 다양한 합금계에서 비정질합금이 제조되어지기 시작했다. 최근에는 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 합금에서 0.10 K/s의 낮은 냉각속도에서 직경 10cm에 이르는 벌크 비정질합금의 제조에 성공하였다.⁽³⁰⁾

$(Zr_{82.5}Ti_{17.5})_{55}(Ni_{54}Cu_{46})_{18.75}Be_{26.25}$ 합금에서 가장 큰 ΔT_x 값인 135K가 관찰되었다.⁽³¹⁾

Peker와 Johnson에 의해 발견된 vitalloy1 (vital) $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 합금조성은, 벌크비정질합금에서 가장 널리 알려진 합금계이며 임계냉각속도가 1 K/s에 불과하다.⁽³²⁾ 이 합금조성으로 별도의 fluxing 처리 없이 5~10cm의 벌크비정질 합금이 제조되었다. Table. 2.3.1.1 에 다양한 벌크비

정질합금의 조성과 발견된 연도를 나타내었다. 제조비용이 비싼 Pd, Pt, Au-based 합금으로부터 시작하여 비교적 가격이 경제적인 Zr, Ti, Ni-based 합금 계로 연구가 진행되었으며 최근에는 가장 경제적인 Fe-based 벌크 비정질합금의 연구로 집중되고 있는 추세이다.

Fig. 2.3.1.1 에 다양한 비정질재료의 GFA를 나타내었다. Fig. 2.3.1.1 에 서 볼 수 있듯이 몇몇의 벌크비정질합금에서는 silicate glasses 와 근접한 비정질 형성능이 관찰되고 있다.

Table. 2.3.1.2 에 전형적인 벌크비정질합금의 열적특성과 T_{rg} 를 나타내었다.

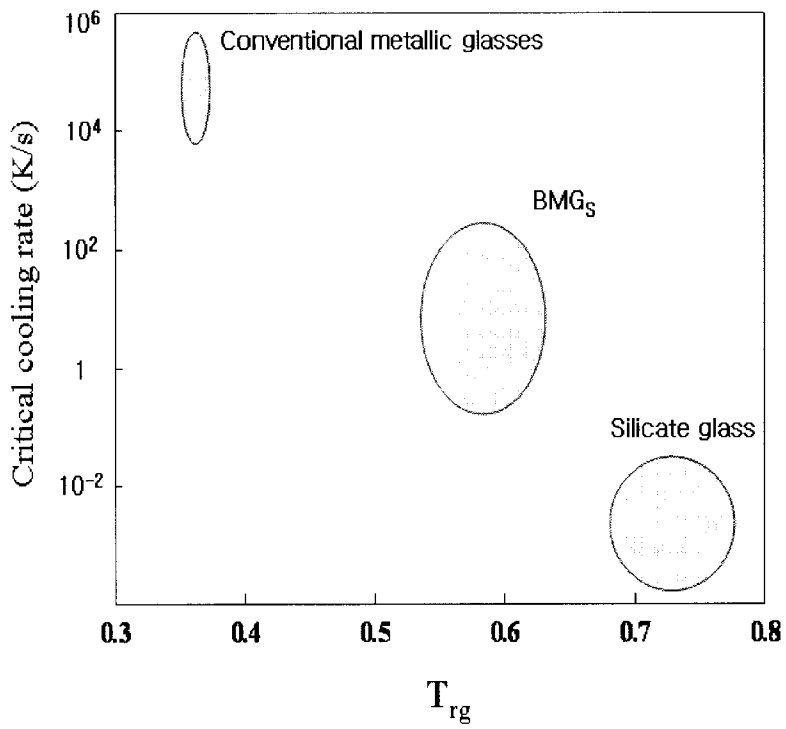


Fig. 2.3.1.1. A comparison of critical cooling rate and reduced glass transition temperature T_{rg} for BMG, silicate glasses and conventional metallic glasses.

Table 2.3.1.1. Typical bulk glassy alloy system and calender year
when the alloys were found

BMG System	Year
Pd-Cu-Si	1974
Pt-Ni-P	1975
Pt-Ni-P	1975
Au-Si-Ge	1975
Pd-Ni-P	1982
Mg-Ln-Cu (Ln = lanthanide metal)	1988
Ln-Al-TM (TM =group transition metal)	1989
Zr-Ti-Al-TM	1990
Ti-Zr-TM	1993
Zr-Ti-Cu-Ni-Be	1993
Nd(Pr)-Al-Fe-Co	1994
Zr-(Nb, Pd)-Al-TM	1995
Cu-Zr-Ni-Ti	1995
Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)	1995
Pd-Cu(Fe)-Ni-P	1996
Co-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1996
Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Co-Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Ni-(Zr, Hf, Nb)-(Cr, Mo)-B	1996
Ti-Ni-Cu-Sn	1998
LaAlNiCuCo	1998
Ni-(Nb, Cr, Mo)-(P, B)	1999
Zr-based glassy composites	1999
Zr-Nb-Cu-Fe-Be	2000
Fe-Mn-Mo-Cr-C-B	2002
Ni-Nb-(Sn, Ti)	2003
Pr(Nd)-(Cu, Ni)-Al	2003
Fe-Mn-Zr-Nb-Mo-B	2003

Table 2.3.1.2 The composition of representative BMG systems, their glass transition temperature, T_g , onset temperature of crystallization, T_x , and onset melting point, T_m , and glass-forming ability represented by reduced glass transition temperature, T_{rg}

BMG	T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	T_{rg}
Mg ₈₀ Ni ₁₀ Nd ₁₀	454.2	477.7	725.8	0.63
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅	459.3	501.4	743.0	0.62
Mg ₇₅ Ni ₁₅ Nd ₁₀	450.0	482.8	717.0	0.63
Mg ₇₀ Ni ₁₅ Nd ₁₅	467.1	494.1	742.5	0.63
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	424.5	484.0	727.9	0.58
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	623.0	705.0	932.0	0.67
Zr _{46.25} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	622.0	727.0	909.0	0.68
Zr _{45.38} Ti _{9.62} Cu _{8.75} Ni ₁₀ Be _{26.25}	623.0	740.0	911.0	0.68
Zr ₄₄ Ti ₁₁ Cu ₁₀ Ni ₁₀ Be ₂₅	625.0	739.0	917.0	0.68
Zr _{38.5} Ti _{16.5} Ni _{9.75} Cu _{15.25} Be ₂₀	630.0	678.0	921.0	0.68
Zr ₄₈ Nb ₈ Cu ₁₄ Ni ₁₂ Be ₁₈	656.0	724.0	997.0	0.66
Zr ₅₇ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₈	676.7	725.4	1095.3	0.62
Zr ₅₇ Nb ₅ Cu _{15.4} Ni _{12.6} Al ₁₀	687	751	1092	0.63
Zr ₅₃ Ti ₅ Cu ₁₆ Ni ₁₀ Al ₁₆	697	793	1118	0.62
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	590.0	671.0	877.3	0.67
Pd _{81.5} Cu ₂ Si _{16.5}	633.0	670.0	1008.8	0.63
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	586.0	678.0	744.8	0.79
Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	713.0	763.0	1110.0	0.64
Cu ₅₄ Zr ₂₇ Ti ₉ Be ₁₀	720.0	762.0	1090.0	0.66
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀	467.4	547.2	662.1	0.71
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₀ Co ₅	465.2	541.8	660.9	0.70
Nd ₆₀ Al ₁₀ Cu ₁₀ Fe ₂₀	485.0	610.0	773.0	0.63
Nd ₆₀ Al ₁₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀ Fe ₅	430.0	475.0	709.0	0.61
Ti ₃₄ Zr ₁₁ Cu ₄₇ Ni ₈	698.4	727.2	1119.0	0.62
Ti ₅₀ Ni ₂₄ Cu ₂₀ B ₁ Si ₂ Sn ₃	726.0	800.0	1230.0	0.59
Pr ₅₅ Al ₁₂ Fe ₃₀ Cu ₃	551	626	845	0.65
Fe _{44.88} Mn _{19.72} Mo _{3.4} Zr ₄ Nb ₄ B ₂₄	863	935	1372	0.63

2.4 비정질 형성에 영향을 주는 인자

최근까지 비정질 형성에 관한 연구는 대부분 열역학, 속도론, 그리고 구조적 측면에서 다루어지고 있다. 1960년대 Turnbull은 비정질 형성은 깊은 공정과 직접 관련이 있으며 T_{rg} (reduced glass transition temperature)를 비정질 형성능의 척도로 사용하였다.⁽³³⁾ T_{rg} 가 1/2이면 급냉에 의해 비정질 형성이 가능하고 2/3이상이면 높은 결정화 저항성으로 인해 비정질 벌크가 형성될 수 있다고 제안하였다.⁽³⁴⁾ 최근에는 이와 함께 임계 냉각속도 R_c 도 그 척도가 될 수 있다고 보고되고 있다.

Fig. 2.4.1 과 Fig. 2.4.2 는 임계냉각속도, R_c 와 reduced glass transition temperature, T_{rg} 그리고 ΔT_x 와의 관계를 나타내었다. 과냉된 액상과 결정 고상의 비열차이를 적분함으로써 Gibbs free energy 차이를 구할 수 있는 데 Fig. 2.4.3 은 각각 다른 비정질 합금의 ΔG 를 나타내었다. 열역학적 관점에서 보면 비정질 형성능력이 큰 합금은 결정상과 액상과의 Gibbs free energy 차가 작아 ($\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f$) 낮은 ΔH_f 와 높은 ΔS_f 을 보인다. 고액간의 높은 계면에너지뿐만 아니라, 낮은 엔탈피와 높은 T_{rg} 또한 낮은 화학적 포텐셜로 인해 자유에너지는 감소한다. 이러한 열역학적 관점을 고려해 합금계를 다원화하면 무질서도가 증가하고 dense random packing이 용이하여 ΔH_f 를 감소시키는 반면 고/액간 계면 에너지를 증가시킨다. 속도론적 관점에서 보면 과냉된 액상에서의 높은 점성도를 고려할 수 있다. 점성도가 높을수록 원자의 확산이 어렵고 핵생성과 성장을 억제한다.

구조적 측면을 보면 원자크기 차이에 의해 과냉된 액상에서 합금계의 밀도가 증가하고 이를 통해 고/액간 계면 에너지를 증가시켜 결정상의 핵생성을 억제한다. 또한 장 범위적으로 원자의 재배열을 저해한다.

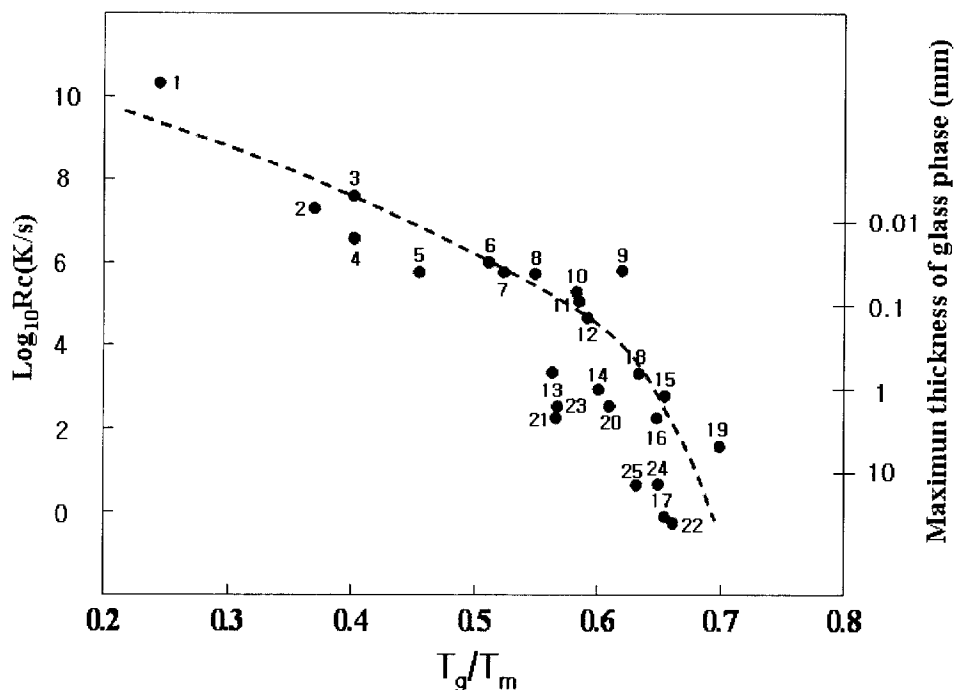


Fig. 2.4.1. Relationship between R_c , $t_{\max}$, and T_{rg} for typical amorphous alloys

- (1) Ni (2) $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ (3) $\text{Fe}_{89}\text{B}_{11}$ (4) Te (5) $\text{Au}_{77.8}\text{Ge}_{17.8}\text{Si}_{8.4}$ (6) $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$
 (7) $\text{Fe}_{41.5}\text{Ni}_{41.5}\text{B}_{17}$ (8) $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (9) Ge (10) $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$
 (11) $\text{Ni}_{75}\text{Si}_{8}\text{B}_{17}$ (12) $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ (13) $\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$ (14) $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$
 (15) $\text{Ni}_{62.4}\text{Nb}_{37.6}$ (16) $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ (17) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$
 (18) $\text{Au}_{55}\text{Pb}_{22.5}\text{Sb}_{22.5}$ (19) $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$ (20) $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$
 (21) $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Cu}_{17.5}$ (22) $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$
 (23) $\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8$ (24) $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{14.6}$
 (25) $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$

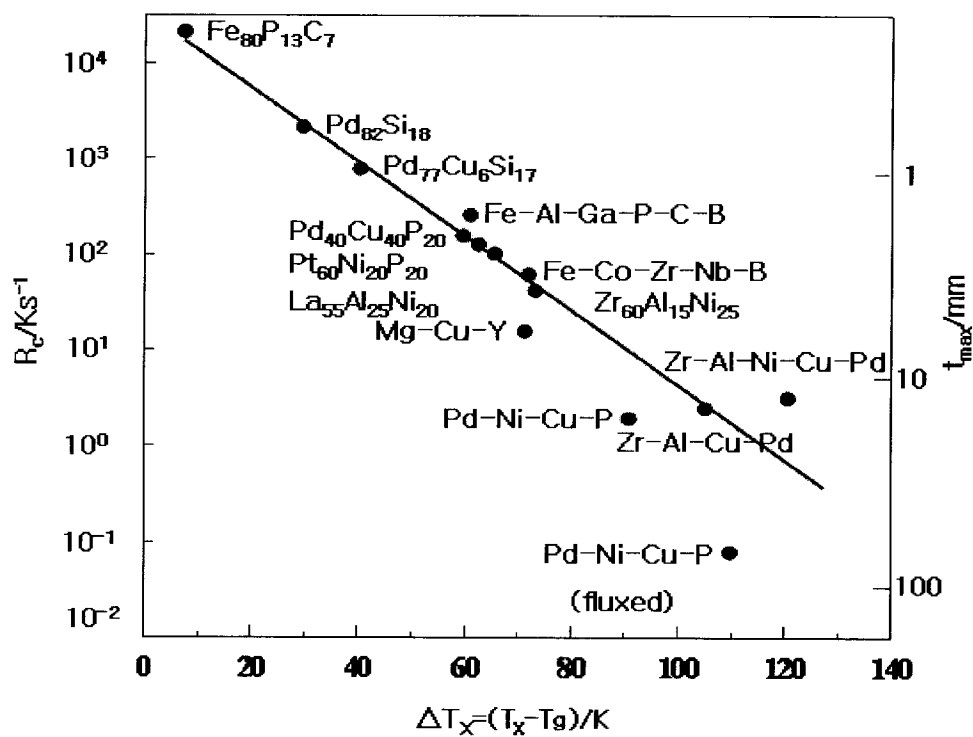


Fig. 2.4.2. Relationship between R_c , t_{max} , and $\Delta T_x(T_x - T_g)$ for typical bulk amorphous alloys

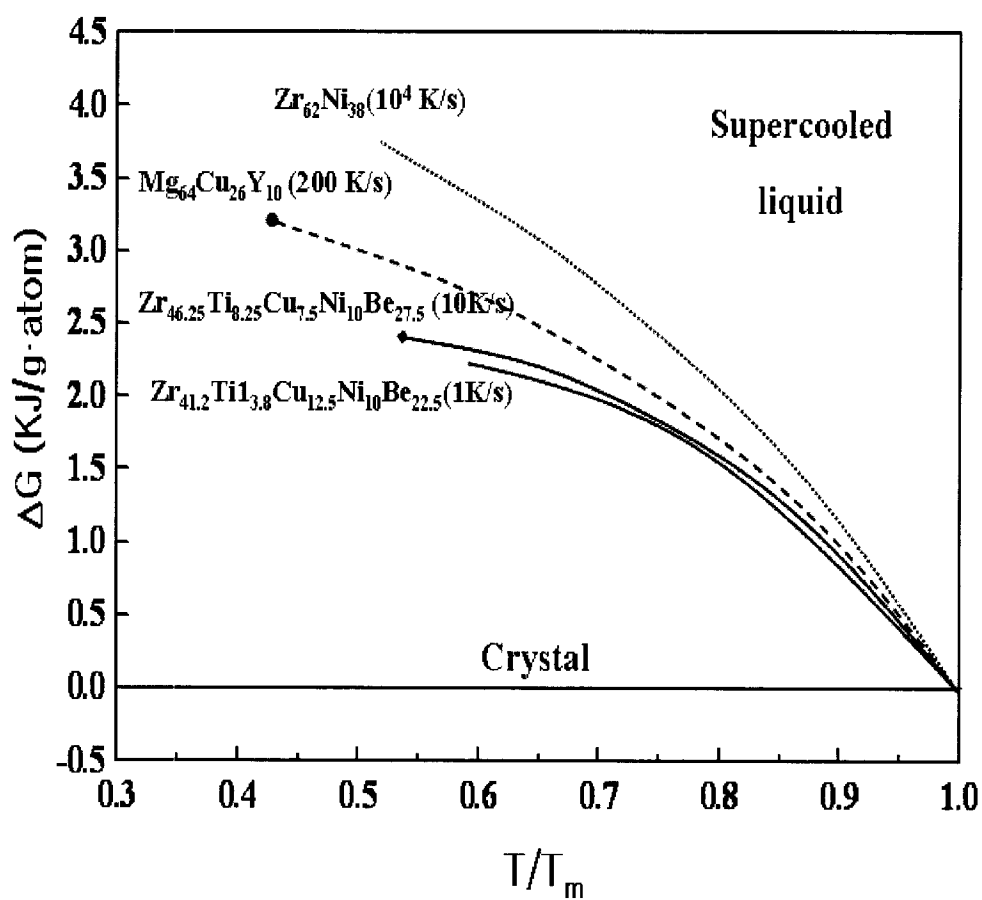


Fig.2.4.3. Gibbs free-energy difference between the supercooled liquid and the crystalline mixture for different glass-forming alloys

2.4.1 액상의 응고

모든 비정질 합금을 충분한 온도에서 어닐링(Annealing)하면 결정화 현상을 관찰할 수 있는 데 이를 통해 비정질 합금은 준안정상임을 알 수 있다.

이러한 준안정상의 형성거동을 이해하기 위해서는 열역학적이고 속도론적인 측면에 관한 이해가 필요하다.

열역학적으로 계의 자유에너지는 (1)식과 같다.

$$G = H - T S \dots\dots\dots(1)$$

H = enthalpy of system

S = entropy of system

T = temperature

계가 안정한 상태로 가려면 Gibbs free energy가 $\Delta G < 0$ 의 조건에 만족해야 한다. 금속결정은 거의 조밀충진구조이므로 주기성이 없는 금속액상에 비해 엔탈피가 낮다. 다시 말해 액상에서의 원자가 더욱 자유로우므로 금속액상의 엔트로피는 금속결정에 비해 높다. Fig. 2.4.1.1 에 온도에 따른 액상과 결정의 자유에너지 변화 경향을 나타내었다. 저온에서는 결정고상의 ΔG 가 액상의 ΔG 보다 낮지만 고온에서는 결정고상의 ΔG 가 액상의 경우보다 높다. T_m 에서는 동일한 ΔG 값을 가진다.

T_m 으로부터 냉각된 액상의 경우 열역학적 측면에서 안정한 결정 고상으로 전이해 안정화 하려는 경향을 보인다. 이러한 고/액간의 자유에너지 차

이가 결정화의 구동력이 된다. 액상에서 핵응집을 통해 결정상이 생성되어 고/액의 두상이 존재하게 되고 고/액간의 구조차이에 의해 고상과 액상 간에 mismatch가 작용한다. 이러한 고상과 액상간의 mismatch가 계면에너지가 된다. 이러한 계면에너지는 액상의 결정화 저항성으로 작용한다.

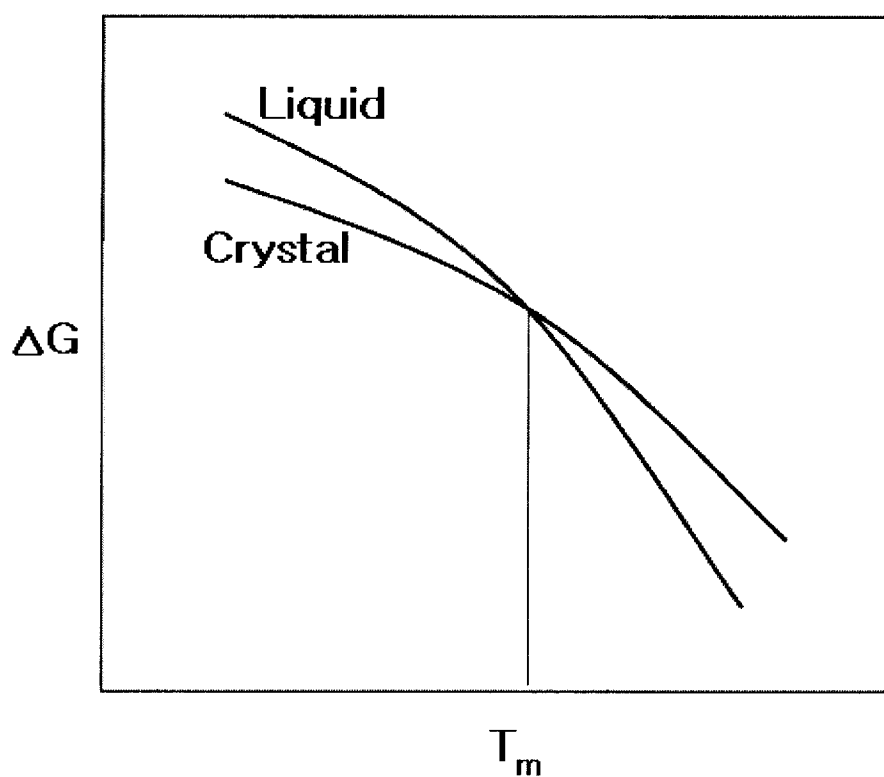


Fig.2.4.1.1. Hypothetic Gibbs free energies and corresponding crystal as a function of temperature

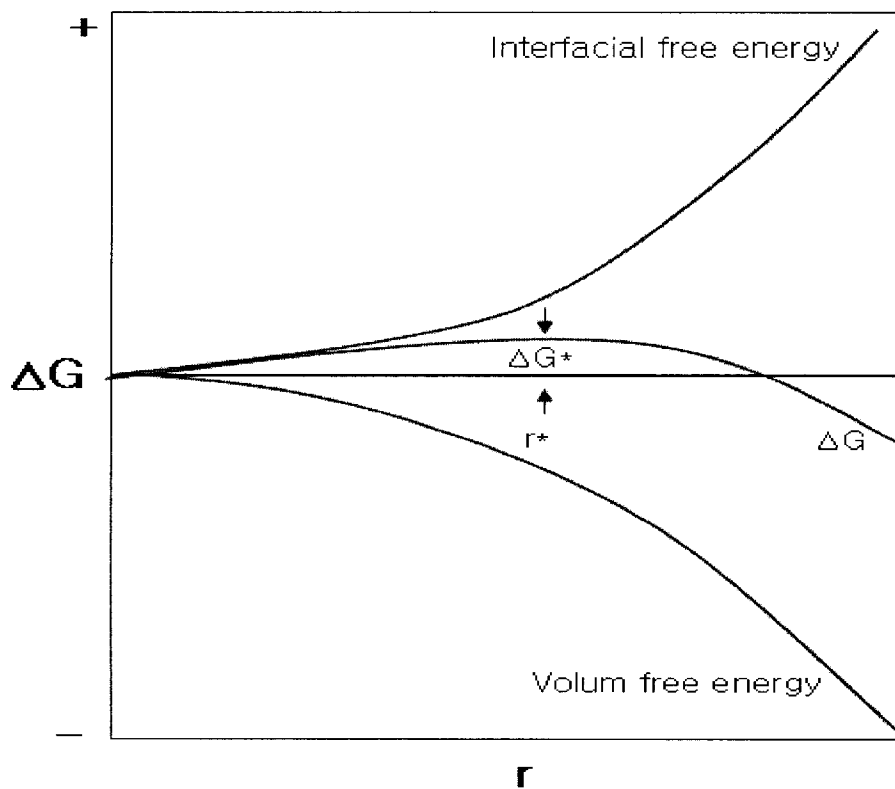


Fig.2.4.1.2. Gibbs free energy associated with the nucleation of a crystalline embryo as a function of its radius.

Fig. 2.4.1.2 에 embryo에 대한 자유에너지의 변화를 나타내었다. 냉각된 액상은 원자의 응집에 의한 cluster를 포함하고 있으며 결정 embryo들의 존재와 관련된 자유에너지변화가 발생한다.

(embryo의 크기 비의 변화에 따른 자유에너지의 감소와 이에 따른 embryo 계면 비의 증가에 의한 자유에너지의 증가)

핵생성에 의한 자유에너지의 변화는 (2)식과 같다.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v \dots\dots\dots(2)$$

ΔG_v : 고/액간의 자유에너지 차이 (per unit area)

σ : 고/액간의 계면에너지 (per unit area)

두 경우의 경쟁적인 관계에 의한 자유에너지의 변화는 (3)식과 같다.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2} \right) \dots\dots\dots(3)$$

임계핵반경은 (4)식과 같다.

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \dots\dots\dots(4)$$

ΔG^* 은 핵생성 에너지 장벽이고 σ 는 온도와 비례하며 ΔG_v 는 냉각비와 비례하므로 ΔG^* 는 온도가 감소함에 따라 낮아진다.

2.4.2 균일 핵생성(Homogeneous Nucleation)

Turnbull은 heterogeneity가 완전히 없는 상황에서 homogeneous Nucleation에 대해서 고찰하였다. 일반적인 금속의 경우 viscosity가 낮으므로 확산에 의한 결정화를 막기 어렵다. 합금 계에서 하나의 핵이 생성되게 되면 그에 따른 열방출로 인한 Recalescence(재열현상)로 인해 계의 냉각에 방해가 받게 된다. 이러한 현상에 영향을 받지 않기 위해서는 핵생성을 충분히 억제할 필요가 있다.

실제 생성되는 결정 nuclei의 수는 (5) 식과 같다.

$$\delta n = I_{V_1} \delta t \dots\dots\dots(5)$$

$$n = V_1 \int_0^t I dt \dots\dots\dots(5-1)$$

- V_1 : Volum of supercooled liquid
- t : time in which the liquid cooled
- I : Nucleation frequency/(volum×time)

위의 식에 따르면 생성되는 nuclei의 수를 줄이기 위해서는 Liquid의 양을 줄이고 I 가 작아야 하며 충분한 냉각속도가 필요하다.
 이때 I 는 (6) 식과 같다.

$$I = \frac{k_n}{\eta} \exp [-b\alpha^3 \beta / Tr (\Delta Tr)^2] \dots\dots\dots(6)$$

(6) 식에 따르면 결정화를 막기 위해서는 viscosity가 커야하고 확산저항력이 커야하며 고/액간의 표면장력이 커야한다.

$$\alpha = \frac{(NV^2)^{1/3}\sigma}{\Delta H_m} \quad , \quad \beta = \frac{\Delta H_m}{RT_m} = \frac{\Delta S_m}{R} \quad \cdots\cdots\cdots(7)$$

- η : viscosity
- σ : Liquid/Crystal interface tension
- Tr : T/T_m
- ΔTr : (T_m-T)/T_m

또한 열역학적 고찰에서와 같이 ΔH_m이 작고 ΔS_m은 커야 한다.

2.4.3 불균일 핵생성(Heterogeneous Nucleation)

불균일성이 없는 경우는 실제 상황에서는 구현될 수 없다. 실제 재료에는 많은 defect가 존재하고 외부의 영향도 존재하기 때문에 많은 불균일 site가 존재한다. 물론 levitation을 통해 어느 정도의 통제는 가능하지만 완벽히 균일성을 부여하기는 어렵다. 불균일 핵생성을 막기 어렵다면 생성된 nuclei의 성장을 억제해야 한다.

Turnbull에 의하면 결정의 growth rate는 (8) 식과 같다.

$$u = \frac{10^{10} \lambda \beta f}{\eta} \frac{\Delta T_{r0}}{1 + K} \dots\dots\dots(8)$$

$$K = 10^{10} R \left(\frac{\lambda \beta^2}{V} \right) \left(\frac{\delta f}{K \eta} \right) \dots\dots\dots(8-9)$$

λ : the distance moves in each interfacial jump

f : fraction site of site molecule can be attached

K : thermal conductivity of the liquid

따라서 결정의 성장을 억제 하고 결정화를 지연시키기 위해서는 원래 존재하는 nuclei의 밀도를 줄이고 (seed의 밀도를 줄임) viscosity를 크게 하며 원자가 결정에 달라붙을 수 있는 site의 수를 줄여야만 한다.

2.4.4 점성(Viscosity)과 T_g 의 관계

viscosity가 크다는 것은 원자의 이동이 원활하지 못하다는 것을 뜻하므로 원자의 확산에 저항력으로 작용하며 Viscosity와 reduced glass transition temperature는 다음과 같은 관계를 가지므로 환산유리전이온도(T_g ; reduced glass transition temperature)도 커야한다.

Viscosity와 T_g 간의 관계식은 (9) 식과 같다.

$$\eta \propto \exp [-A/T_g] \quad \cdots \cdots \cdots (9)$$

2.4.5 High glass forming ability 인자

속도론적으로나 열역학적인 고찰에 있어서 비정질 형성능에 영향을 주는 모든 인자를 정리하여 Fig. 2.4.5.1 에 나타내었다.

임계냉각속도(R_c), 고/액간 계면에너지(σ), viscosity(η), 환산유리전이온도 ($T_{rg}=T_g/T_m$), ΔS_m 는 커야하며 액상의 체적(V_l), seed density(ρ), fraction of accept site(f), ΔH_m 은 작아야 한다.

위와 같은 과냉액상의 안정화를 위해서는 세 가지 경험법칙 부합해야 한다.

- 1) 3가지 성분이상을 포함하는 다성분계 시스템
- 2) 주요구성원자들 사이의 크기차이가 12% 이상
- 3) 주요 구성원자들 사이의 커다란 음의 혼합열

최근에 보고된 벌크비정질합금은 경험적 법칙에 잘 부합하고 있으며, 이러한 비정질 합금의 비정질형성능력이 우수한 이유는 다음과 같이 추정된다.

- 1) 임의의 조밀 충전된 원자 배열
- 2) 국부적인 곳에서 새로운 결정상의 원자 배열이 존재
- 3) 장범위에 걸쳐 다성분계의 균질 원자 배열이 존재

원자구조들의 충전밀도 증가는 결정화된 다성분계 비정질합금들이 매우 작은 밀도변화를 나타낸다는 것으로부터도 확실히 할 수 있다.

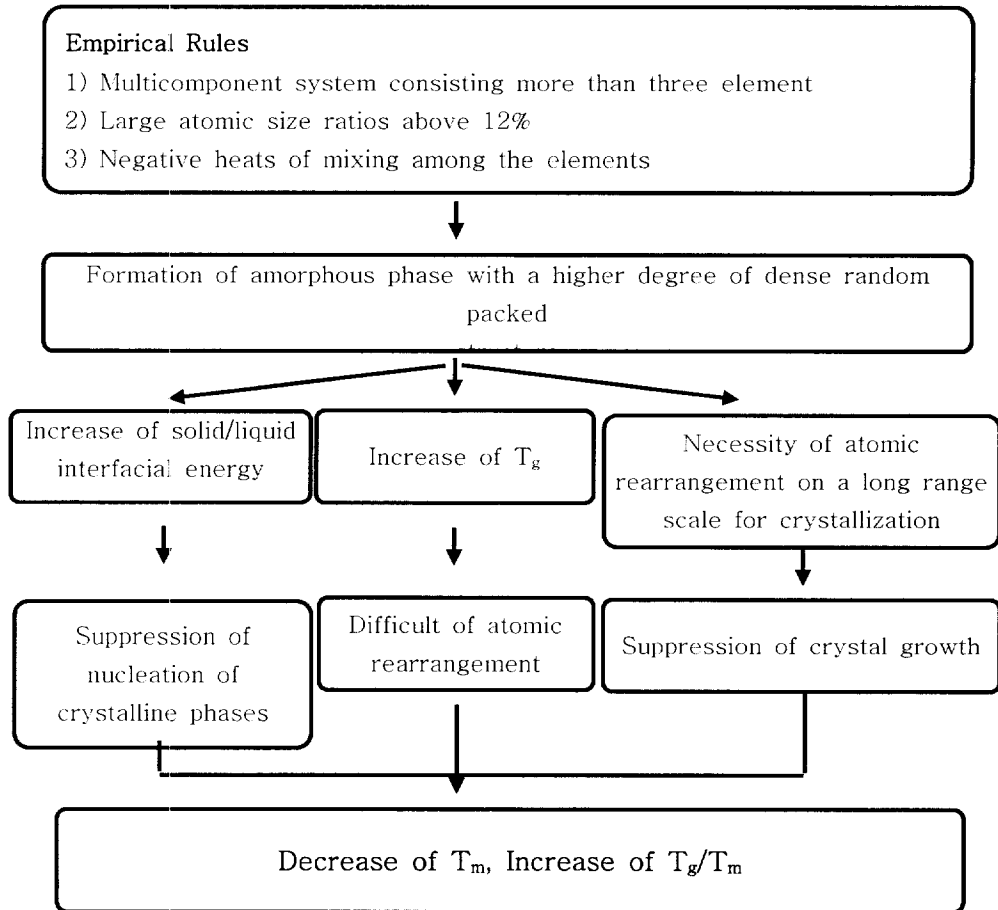


Fig.2.4.5.1. Mechanism for the stabilization of supercooled liquid and the high glass forming ability for the multicomponent alloys which satisfy the three empirical rules

2.5 기계적 성질

비정질금속은 결정에서 관찰되는 입계, 쌍정, 적층결합 등과 같은 결정 결함이 존재 하지 않고 결정이방성이 없기 때문에 결정금속과는 달리 특정 활주면이 존재하지 않는다. 따라서 비정질금속에 작용하는 변형기구는 결정금속과는 다르며 이것이 비정질금속이 결정금속과 비교되는 고강도와 고인성을 가지게 한다고 보고되고 있다.

비정질금속의 인장시험에 따른 응력-변형률 곡선을 보면, 마치 취성재료의 것과 비슷한 모양으로 나타나는데, 이 때 탄성적 연신율은 1.5~2%정도, 소성적 연신율은 0.1% 이상이다. 탄성적 거동에서 의탄성 효과가 거론되고 있는데 이것은 고응력 부분에서 응력-변형률 곡선이 직선상의 거동에서 약간 벗어나는 현상으로 재료의 항복에 의해서 생기는 현상이 아니고 불규칙한 원자배열 때문에 외부응력 하에서 불안정한 원자가 변위하는데 기인하는 것으로 생각되고 있다. 즉, 응력의 일부가 변위된 원자에 의해 완화됨으로서 응력에 대해 시료의 연신율이 비례하지 않는 현상으로 비정질구조 중에는 자유로이 움직이기 쉬운 원자군이 많이 존재하고 있음을 보여주고 있다.

비정질합금의 강성율(G)은 대체적으로 동일조성의 결정합금에 비해 약 30% 정도 낮고 Young율(E), 체적 탄성율(B)도 비슷한 경향을 보인다. 이것은 평균화된 원자간의 결합력이 비정질 상태에서 작기 때문이라고 생각할 수 있다. 경도와 강도의 비가 2.5~3.0 정도로 비변형 경화성의 이상적 소성체에서 얻을 수 있는 값 2.9와 동일한 값을 나타내고 있으므로 비정질합금은 고강도 재료라고 말할 수 있다. 인성의 경우 통상 고강도재료에서 나타내는 저인성 특성과는 달리 높은 고인성 특성을 가지고 있다.

2.5.1 비정질 합금의 파괴거동

비정질 합금은 온도와 가해지는 응력에 따라 두 가지의 변형거동을 가지는데 고온에서는 균일유동(Homogeneous flow)을 나타내고 낮은 온도에서는 불균일 유동을(Inhomogeneous flow) 나타낸다. 균일유동은 비정질 내의 각각의 부피원자들이 변형에 분산 분포되어 균일하게 변형을 일으키는 것이다. 비정질은 준안정상태이므로 구조완화에 의해 물리적 특성에 영향을 받게 된다. 불균일 유동의 경우 이러한 구조완화의 영향이 작다. 이러한 변형은 응력이 가해지는 방향의 45° 방향으로 shear bands가 형성되어 shear bands를 따라 응력집중현상이 발생하여 파괴가 발생한다.

상온에서 높은 응력이 가해지면 주로 불균일 유동이 발생한다.⁽³⁵⁾ 최근의 보고에 따르면 shear bands내에서 자유부피의 증가와 화학적인 단범위 규칙도의 변화가 변형거동의 원인으로 제시되었다. 이는 shear bands의 우선 예칭효과에 의해 증명될 수 있다.⁽³⁶⁾ 소성변형 시 팽창에 의해 자유체적(free volume)이 증가하기 때문에 비정질의 전단면을 따라서 Softening 현상이 발생한다.⁽³⁷⁾ viscosity는 응력집중에 의해서 팽창되어진 영역 내에서 감소하게 된다. 팽창에 의한 viscosity의 감소는 원자의 이동과 관련이 있다.⁽³⁸⁾ 이러한 국부적인 팽창에 의해서 shear bands가 발생하고 형성되어진 shear bands 내부와 변형되지 않은 영역간의 부피차이에 의해서 응력집중이 발생한다. 이러한 응력집중현상에 의해서 shear bands가 진전한다. 또한 불균일 변형 시작 직후에 단열가열에 의한 온도증가가 발생한다고 보고되었다.⁽³⁹⁾ Zr-Ti-Cu-Ni-Be합금의 경우 파괴직후에 shear bands내에서의 온도가 Tg에 이른다고 보고되었다.⁽⁴⁰⁾

비정질의 파면형상은 vein pattern으로 나타난다. vein pattern은 불균일 전단변형으로부터 파괴가 진행되고 최종적으로 diabatic failure에 의해 파괴가 진행되어 생긴 파면이다. Vein의 종류 중 crack생성지역으로 진행하는

branch vein들이 있는데 이는 crack생성지점의 불안정성 때문이라고 알려져 있다. 이러한 branch vein들의 존재에 의해 비정질기지가 점성거동을 띠게 된다. 비정질 합금은 일축응력 하에서 변형되었을 경우 strain hardening ability가 거의 없기 때문에 연신율이 매우 제한된다. 각각의 shear bands 들의 소성 변형량은 크지만 소수의 shear bands만이 파괴에 작용하므로 상온 인장시 변형 없이 갑작스런 파괴거동을 보인다. 상온에서 비정질의 소성 변형량은 압축변형시 0~2% 정도로 제한되고 인장변형시에는 변형을 거의 관찰할 수 없다. 따라서 전체소성변형의 양은 shear bands의 양에 의존한다.

비정질합금의 기계적 특성을 향상시키기 위해서는 변형이 가해지는 동안 국부적 변형을 막기 위해 shear bands를 비정질합금의 기지에 전체적으로 분포시켜 국부적으로 과도한 변형을 막거나 shear bands의 진전방향을 제어함으로서 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 최근에는 열처리를 통해 비정질합금의 기지에 nano scale의 결정을 석출시켜 기계적 특성을 향상시키기 위한 연구가 많이 행하여지고 있다.

3. 실험방법

3.1 합금설계

본 실험에서는 전율고용체인 Cu-Ni, Zr-Ti의 사이에서 deep eutectic 주위의 영역을 선별하여 조성을 최적화 시킨 후 첨가원소인 Be의 최적투입량을 통해 합금의 비정질 형성능의 향상을 시도하였다. 합금설계는 기존의 경험적 3법칙 : 1) 3성분계 이상의 다원계 2) 구성 성분간의 큰 음의 혼합열 3) 구성성분간의 12% 이상의 큰 원자 크기의 차를 고려하여 상기 경험법칙을 만족하는 deep eutectic 조성의 주변에서 합금을 설계하였다. 아래의 Fig. 3.1.1에서는 이제까지 발표된 조성과 본 연구에서 사용한 Cu-Ni-Zr-Ti-Be의 조성을 나타내었다.

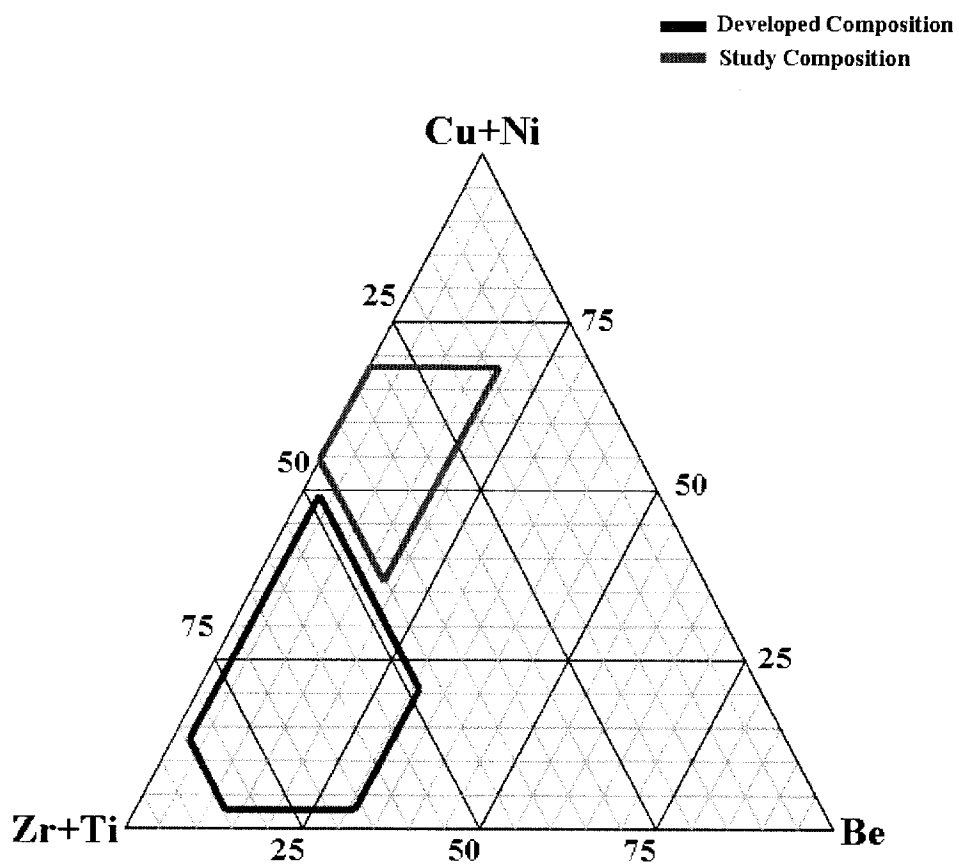


Fig. 3.1.1 Composition Diagram of Developed and Study Composition.

3.2 모합금 제조

본 실험을 위한 원소들은 Cu(99.9%), Zr(99.999%), Ni(99.9%), Ti(99.8%), Nibryl(39.23at.%Cu+36.8at.%Ni+24.39at.%Be)의 순도를 가지는 원소들을 사용하였다. 대략적인 실험절차는 Fig 3.2.1 에 나타내었다. 불활성 기체인 고순도의 아르곤 가스 분위기에서 아크용해(Arc melting) 하였다. 진공아크 용해로의 계략도를 Fig. 3.2.2에 나타내었다. 챔버내의 진공도는 10^{-4} torr로 유지하였고 전류값을 변화 시켜가며 합금을 제조하였다. 균일한 성분의 합금을 얻기 위해 시료를 4~5회 반전하였다. 시편을 장입할 때 재료의 최소 손실과 최대장입을 위해 0.8~1.5mm의 두께로 압연 하였다. 용해 전후의 중량변화를 0.0005 %이하로 제어하여 최대한 목표된 조성에 근접하도록 하였다.

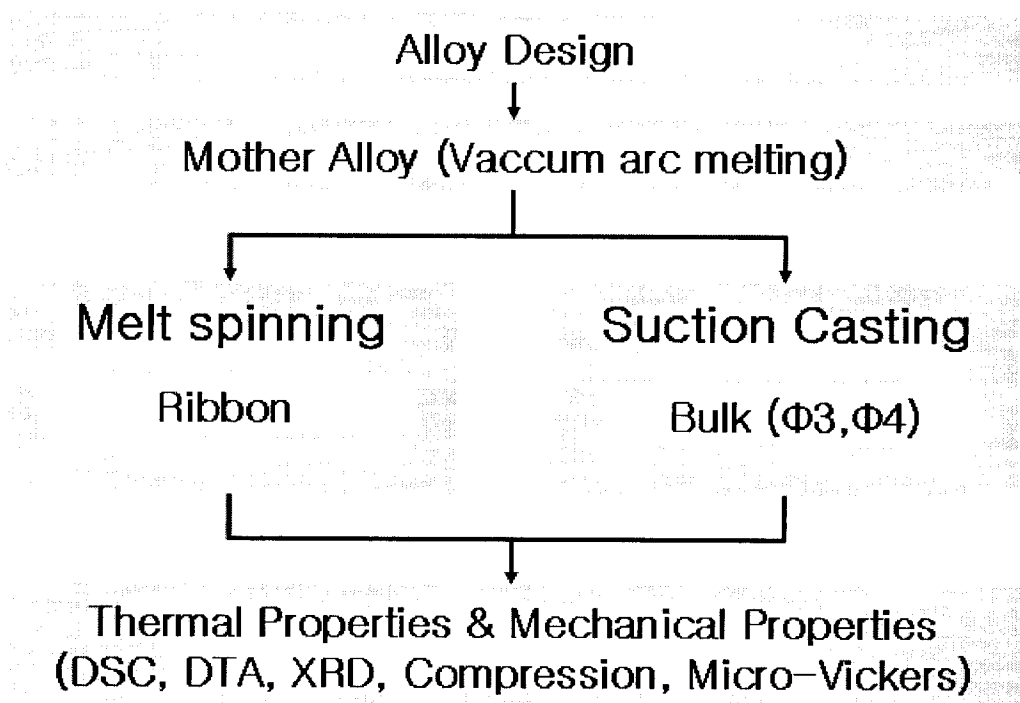


Fig. 3.2.1 Exprimental Procedure

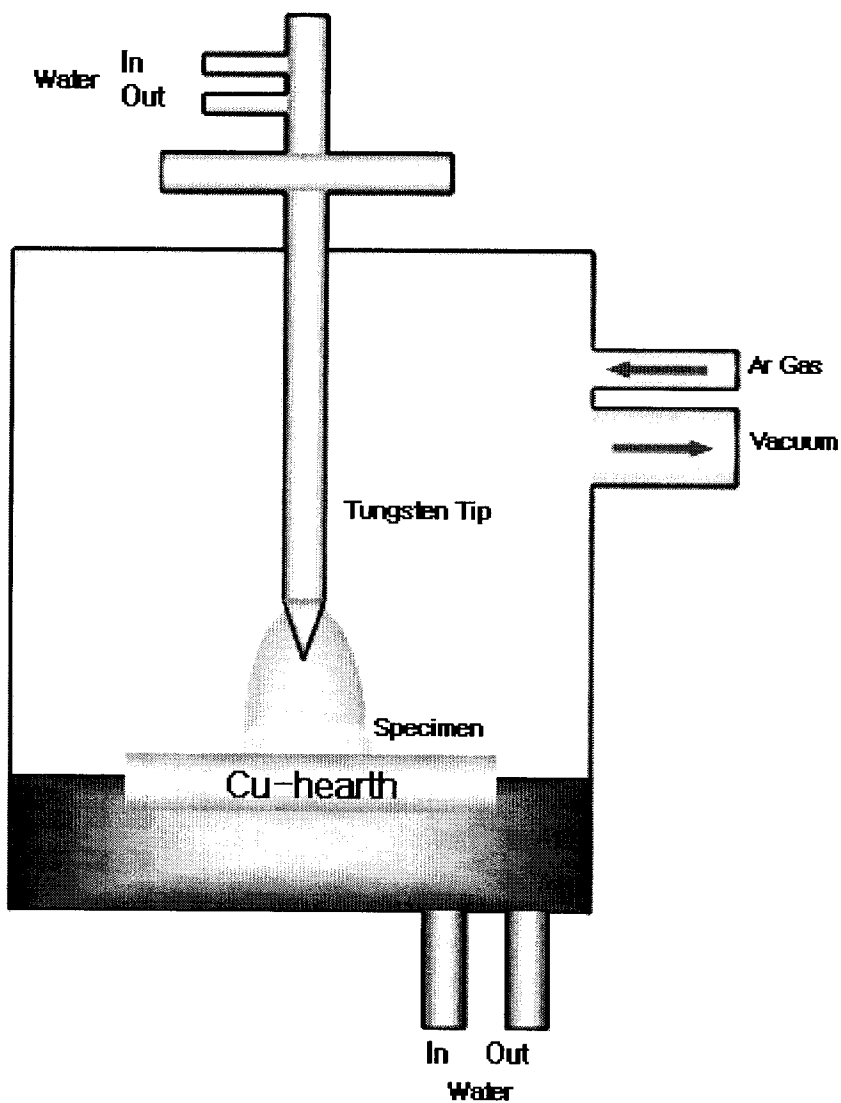


Fig. 3.2.2 Schematic diagram of the arc melting furnace

3.3 급속 응고법을 이용한 리본 시편 제조

준비된 모합금을 적당한 크기로 분쇄한 후에 냉각속도가 비교적 빠른 ($10^4 \sim 10^6 \text{K/s}$) 단롤형 멜트 스피닝법을 이용하여 시편을 제조하였다.

적당한 크기로 분쇄한 모합금을 직경이 약 0.4-0.6 mm의 구멍을 가지는 투명 석영노즐에 장입한 후, Fig. 3.3.1과 같은 급속응고장치를 이용하여 고주파 유도 용해한 후, 모합금의 용점보다 약 100°C 정도 높은 온도에서 40 kPa의 아르곤 가스압으로 30 m/s의 선속도로 회전하는 직경 200 mm의 Cu 롤에 용탕을 분사하여 두께가 약 $30 \mu\text{m}$, 폭이 약 3 mm인 급속응고 리본을 제조하였다. 급속응고법에서의 주요 공정변수로서는 가열온도, 분사압력, 노즐과 롤사이의 간격, 노즐 크기, 롤의 표면조건, 롤의 회전속도, 가열시간 등이 있다. 분사압력은 용탕이 롤의 표면에 고르게 분사될 수 있도록 예비 실험을 통해 적정조건을 결정하였고 석영노즐의 직경은 비정질합금의 점성이 크므로 직경이 너무 작을 경우 용탕이 노즐을 통과하기 어려우므로 적정크기가 확보되도록 하였다. 노즐과 롤 사이의 간격은 외부환경의 영향을 최소화하기 위해 1.5mm 정도로 하였다. 가열온도는 합금의 증발과 표면 산화를 고려하여 정하였으며 리본의 표면상태를 고르게 하기 위해 롤을 깨끗하게 연마하였다.

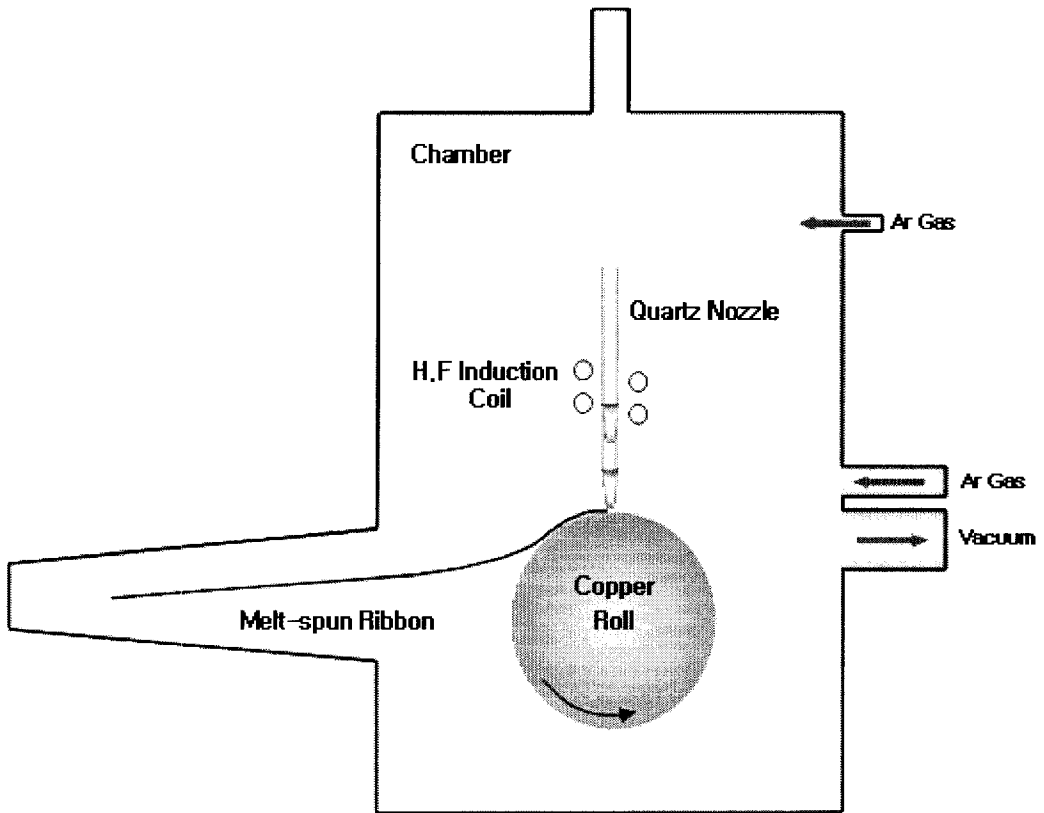


Fig 3.3.1 Schematic diagram of Rapid Solidification Processing(RSP)

3.4 벌크 시편의 제조

비교적 비정질 형성능이 우수한 Cu-Ni-Zr-Ti-Be 조성의 합금을 Suction Casting 장비로 직경이 3-4 mm인 실린더형 Cu-mold에 아르곤 분위기에서 용해 후, 용탕을 Suction 하여 봉상의 시료를 제조하였다. Fig. 3.4.1에서 실제 사용한 직경 3mm의 봉상을 제조 가능한 Cu-mold 사진을 나타내었다. Fig. 3.4.2에서는 봉상을 제조하는데 사용한 Suction casting 장치의 계략도를 나타내었다.

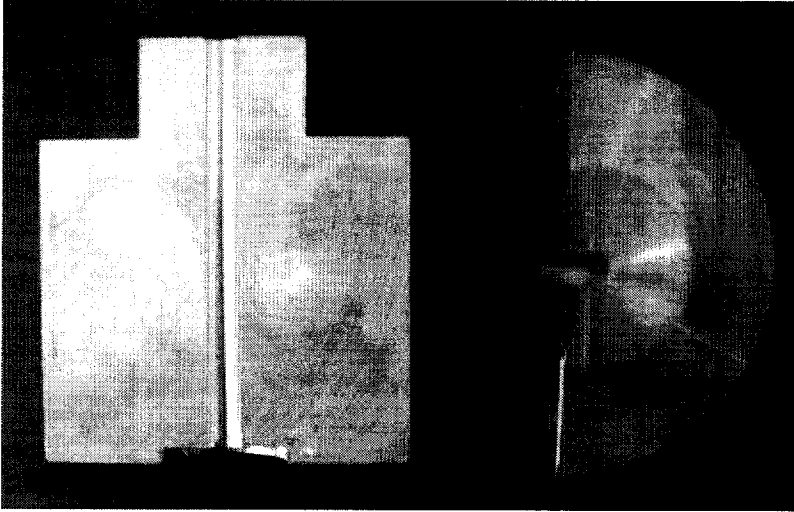


Fig. 3.4.1 The Cu mold of suction casting equipment
& 3 mm bulk amorphous alloys of cylinder type

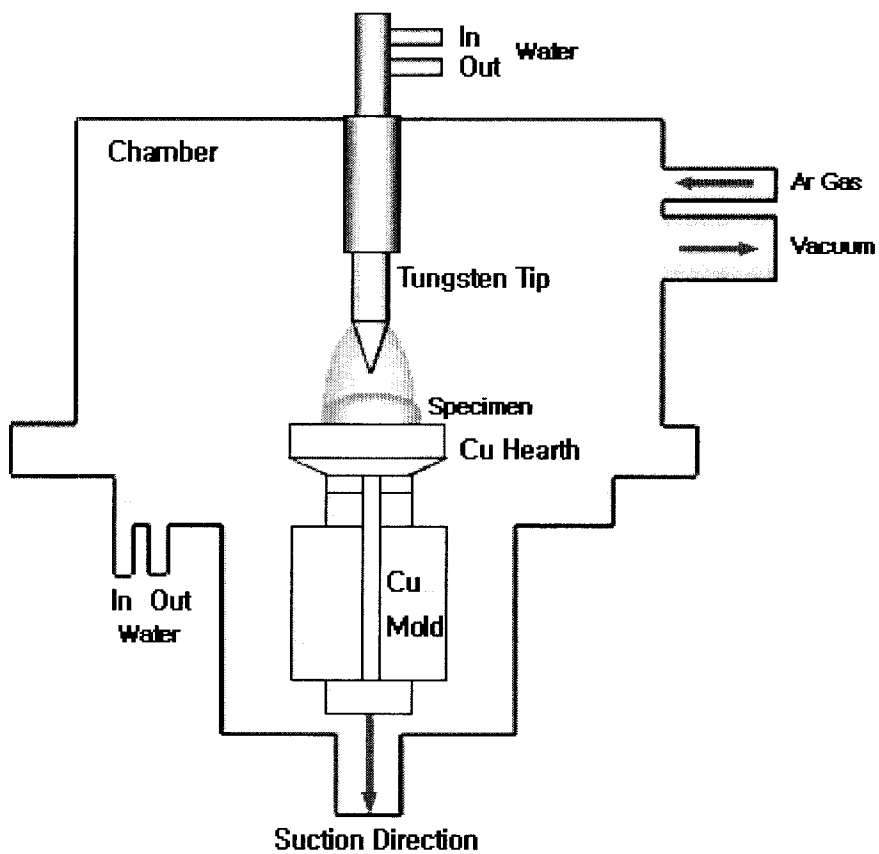


Fig. 3.4.215 Schematic diagram of Suction cast equipment

3.5 구조분석

3.5.1 X-선 회절 분석

각각의 조성을 급속응고법과 Suction casting을 통해 리본과 봉상의 형태로 제조하여 각각의 시편에 대하여 상분석과 비정질화 거동을 관찰하기 위해서 XRD (X-ray diffractionmeter, Rigaku Co)를 이용하여 조사하였다.

본 실험의 XRD분석은 Cu 타겟($K\alpha$, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)을 사용하였으며, 가속전압과 전류는 각각 40kV, 30mA의 조건으로 시행하였다. XRD 스펙트럼은 연속 주사의 방법으로 $20^\circ \sim 80^\circ$ 의 주사범위에서 $4^\circ/\text{min}$ 의 속도와 0.05간격을 유지하였다.

3.5.2 주사전자현미경 관찰

봉상시편의 비정질 상을 확인하기 위하여 전자 현미경(S.E.M ; Scanning Electron Microscope, HITACH S-2400) 분석을 행하였다.

가속전압 20kv 조건에서 전자현미경을 통해 압축시험 후 파단된 시편의 원하는 부분의 vein pattern을 확인하였다.

3.6. 열분석

3.6.1 시차주사열량 분석

합금의 비정질형성능 평가인자를 계산하기 위한 열역학적 자료를 얻기 위하여 각 조성에 대한 T_g 와 T_x 를 시차주사열량분석기 (Differential Scanning Calorimetry, DSC : Perkin Elmer DSC Physis 1)를 이용하여 $100^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 측정하였다. 리본형 시편은 열전달이 잘 되도록 잘게 자르고 벌크 시편은 단면을 잘라 얇게 가공 후 각각의 시료를 약 $10\text{mg} \sim 15\text{mg}$ 정도의 질량으로 칭량하여 Al-팬에 넣은 뒤 동질의 덮개를 씌워 용기 속에 넣고 실험하였다. 기준시료로는 Al_2O_3 분말을 사용하였다. 시료는 고순도 아르곤가스 분위기 하에서 0.33K/s 의 일정한 승온 속도로 가열하였다. 비정질 재료의 결정화 온도는 열분석 실험의 승온 속도에 따라서 변하며, 열분석 피크의 어느 위치를 기준으로 하느냐에 따라서도 달라지게되므로 본 연구에서는 발열반응이 시작되는 위치(on set)를 기준으로 결정화 온도를 측정하였다.

3.6.2 시차열분석

제조시편의 액상선온도(liquidus temperature, T_L) 및 고상선온도(solidus temperature, T_s)를 측정하기 위하여 고온영역인 $600^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 DTA(Differential Thermal Analysis, DTA : Perkin Elmer DSC 7)를 이용하였다. 리본형 시편은 잘게 자르고 벌크 시편은 단면을 잘라 준비하였다. 각각의 시료를 약 50mg 정도로 칭량하여 Al_2O_3 도가니안에 넣은 뒤 고순도 아르곤 분위기 하에서 0.33 K/s 의 승온 속도로 T_L 과 T_s 를 각각 측정하였다.

3.7 기계적 특성 평가

3.7.1 압축 시험(Compression test)

높이가 50mm 직경이 6mm인 봉상시편의 압축강도는 Instron형 시험기를 이용하여 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 의 변형속도로 측정하였다.

3.7.2 미소 경도 시험

합금의 경도값은 미소경도기(Matsuzawa Microhardness Tester, MXT- α 7)를 이용하여 가공된 벌크시편을 500gf의 하중을 주면서 유지시간을 15s로 하여 측정하였다. 봉상 벌크시편은 단면의 내부에서 외부로 일정간격을 유지하며 경도실험을 실시하였다. 모든 경도값은 10번 이상 측정하여 최고값과 최소값을 제외한 나머지 경도값을 산출 평균하였다.

4. 실험결과 및 고찰

본 연구에 앞서 서두에서 언급한 것과 같이 Cu-Ni-Zr-Ti-Be계인 Bulk 비정질의 크기가 $\Phi 25$ 인 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 합금계는 이미 발표 되었다. 하지만, 전략 원소인 Zr의 다량 포함과 독극물로 분류되는 Be의 양이 다량 포함되어 공업적인 대량생산과 환경문제에는 거리가 있었다. 이에 본 연구는 상대적으로 저렴하고 흔한 Cu를 중심으로 Be 원소의 소량 첨가에 목적을 두었다. 먼저 안정한 비정질 상을 얻기 위해 경험적 법칙(empirical rule)을 기본으로 하여 Atomic size, Heat of mixing, Deep eutectic point, Atomic Diffusion, viscosity, density등을 고려하여 5원계에서 합금설계를 하였다.

4.1 비정질 형성능 (Glass Forming Ability, GFA)

Fig 4.1.1의 Cu-Zr 2원계 상태도에서 Deep eutectic point(885°C)가 Cu와 Zr의 비율이 대략 6:4 점을 감안하여 전체의 조성의 중심을 설정하였다. Cu와 원자반경이 비슷하며 전율고용체인 Ni을 첨가하였고, Zr과 전율고용체인 Ti을 첨가하여 기본 4원계 합금에서 강력한 용점 강화원소인 Be을 첨가시켜 조성을 완성하였다. 일반적으로 Zr의 일부를 치환하여 Ti이 45at.%으로 고정일 때, BeCuNi이 35~39at.%이면 직경 8mm의 봉상 Bulk를 얻을 수 있으며, 40at.% 이상일 때는 직경이 2mm 이하로 감소한다고 한다. 또 BeCuNi을 고정하고 Ti을 Zr으로 10at.%이상 치환하게 되면 G.F.A(Glass Forming Ability)가 증가하며, 일부 Ti을 Be으로 치환하여도 GFA는 상승한다고 한다.[] 이러한 Be은 특히나 다른 구성원소에 비해 원자반경이 작으며, 혼합열이 높아 다른 구성 원자들과 강한 결합을 이루며 열적 안정성을 증가시킨다. 이러한 최적의 조건에 부합하는 조성을 각각의 원소의 변화량에 따른

최대 직경의 Bulk 비정질의 제조와 비정질 형성능인 GFA를 관찰하였다. 통상 비정질 형성능을 나타내는 인자로는 결정화온도 T_x 와 유리전이온도 T_g 의 차로 나타나는 과냉각액상영역 $\Delta T_x(T_x - T_g)$ 와 용점에 대한 유리전이온도의 비인 $Trg(T_g/T_m)$ 값이 있다. 원자 반경이 큰 Zr의 양을 증가 시키면 ΔT_x 를 증가시키고 용점을 강하시키며, 상대적으로 반경이 크기 때문에 액상 내에서 구조를 밀집시키고 원자의 이동성이 떨어진다. 이는 액상 내에 핵생성 및 결정성장을 위한 원자 재배열 속도를 낮추고 결정성장을 억제하는 역할을 하는 것으로 관찰되며 이와 같은 인자를 통하여 비정질 형성능을 평가하였다. 표 4.1.1은 Cu-Ni-Zr-Ti-Be계에서 각 원소별 원자 반경과 결정구조를 나타내었다. 어느 정도의 예외는 존재하지만 비정질형성능이 우수한 합금의 경우 Trg 값은 0.62 이상 ΔT_x 는 40K 이상으로 알려져 있다.

Table 4.1.1 Atomic radius and crystal structure of Cu-Ni-Zr-Ti-Be system.

Elements	Atomic Radius(nm)	Crystal Structure
Cu	0.128	FCC
Ni	0.125	FCC
Zr	0.158	HCP
Ti	0.147	HCP
Be	0.114	HCP

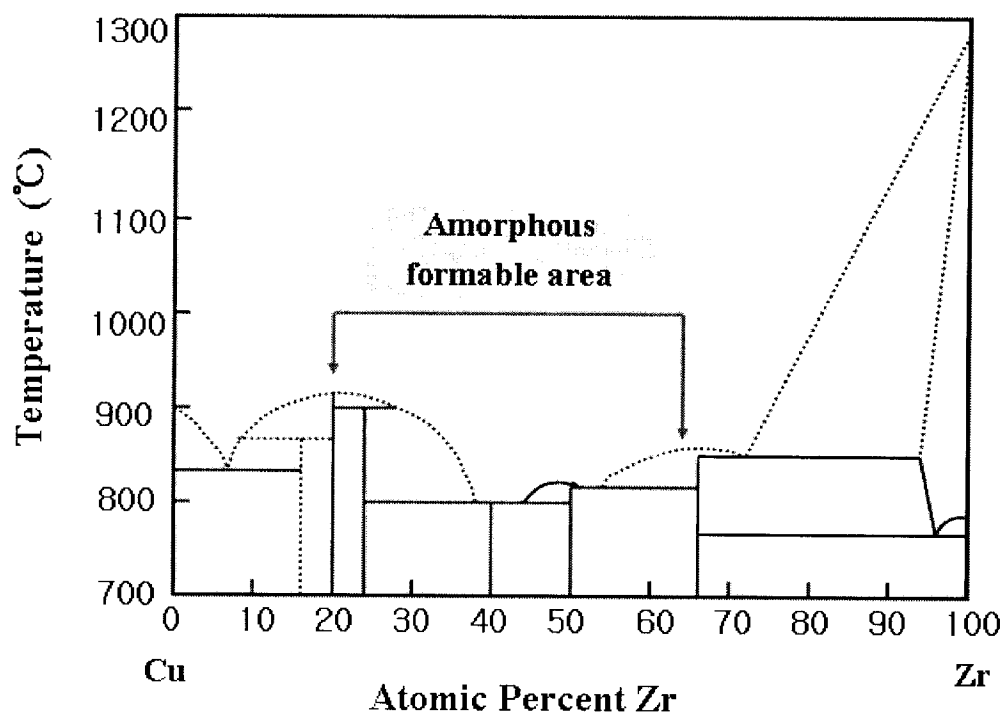


Fig 4.1.1 Cu-Zr binary phase diagram.

4.2 $\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{6-x}\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18-x}\text{Be}_{(1, 2, 3)}$ 계 합금

융점(Melting Temperature, T_m) 강하원소인 Be은 그 첨가량이 증가 할수록 T_g 와 T_x 값이 고온으로 상승한다. T_g 값이 높아지면 환산글래스 천이온도인 Trg 값도 상승하여 GFA를 상승시키며, 또 T_x 값이 상승하면 ΔT_x 값 또한 상승하여 GFA상승에 만족하지만 Be과 같은 독극물 원소들은 취급하는데 있어서 많은 주의점이 따른다. Nibryl($\text{Cu}:39.23\text{at.}\%$, $\text{Ni}:36.8\text{at.}\%$, $\text{Be}: 24.39\text{at.}\%$)과 같은 합금 상태에서는 안전하지만, 기체상태 일 때에는 강력하게 산소와 반응하여 BeO를 생성하게 되며 동물의 호흡기에 치명적인 영향을 준다. 그러므로 본 실험에서는 특히 $99.8\text{at.}\%\text{Be}$ 의 사용은 자제하였으며, Nibryl의 사용을 원칙으로 하되 부족분은 $99.8\text{at.}\%\text{Be}$ 을 사용하였다. 다량의 $99.8\text{at.}\%\text{Be}$ 용해보다는 타원소간의 적절한 비를 제어함으로써 향상된 GFA를 찾는 데 목적을 두었다.

Table 4.2.1에 기본 5원계의 조성 및 열적특성 나타내었다. 우선 Rough 한 6:4 조성에서 Be의 량을 $1\sim 5\text{at.}\%$ 증가에 따라 Cu와 Zr의 양을 고정하고 Ni와 Ti의 양을 변화시키면서 모(母)합금을 제조하였다. Be의 량을 $1\sim 5\text{at}\%$ 증가하면서 관찰한 결과 T_m 의 감소량이 일정하게 일어나고 있음을 확인하였다. Fig 4.2.1은 $\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{6-x}\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18-x}\text{Be}_{(1, 2, 3)}$ 계 합금에서 급속응고법으로 제작한 리본의 DSC곡선이다. $1\text{at.}\%\text{Be}$ 이 첨가된 합금에서 유리천이 온도인 T_g 가 719.6K 으로 가장 높았으나 Trg 는 가장 높지 않았다. 이는 GFA 값을 상승시키는 요소로써 높은 T_g 점 보다 낮은 융점(T_m)이 더 크게 기인함을 알 수 있다. Fig 4.2.2는 $\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{6-x}\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18-x}\text{Be}_{(1, 2, 3)}$ 계 합금의 DTA 곡선을 나타내었다. 그림에서 융점(T_m)은 Be량이 증가할수록 감소하는 것을 관찰하였으나 Table 4.2.1에서와 같이 Trg 값에는 거의 영향이 없이 비슷하였다. 그 중 $3\text{at.}\%\text{Be}$ 이 첨가된 조성이 과냉각액상영역 $\Delta T_x(T_x - T_g)$ 이 월등하게 높음을 확

인 할 수 있었다. GFA를 결정하는데 있어 가장 큰 영향을 주는 요소는 환산유리천이온도(T_{rg})가 있지만, 또 다른 학계에서는 과냉각액상영역($T_g - T_x = \Delta T_x$)의 크기가 클수록 GFA에 영향이 크다고 한다고 한다. 그러므로 3at.%Be이 포함되는 조성이 GFA가 우수한 조성으로 사료되며 Be을 제외한 다른 구성 원소들의 주입량을 변화시켜들을 더 나은 GFA를 위한 최적의 조건을 선별 하였다. Fig 4.2.3은 $Cu_{53}Ni_5Zr_{22}Ti_{17}Be_3$ 조성으로 제작한 리본의 형상을 나타내었다.

Table 4.2.1. Alloy compositions and characters of $\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{6-X}\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18-X}\text{Be}_{(1, 2, 3)}$ system.

(Unit : K)

Composition	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Cu}_{53}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}\text{Be}_1$	719.6	758.0	38.4	1293.2	0.556
$\text{Cu}_{53}\text{Ni}_5\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{17}\text{Be}_3$	690.6	760.9	70.3	1290.7	0.535
$\text{Cu}_{53}\text{Ni}_4\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{16}\text{Be}_5$	692.0	756.3	64.3	1286.0	0.538

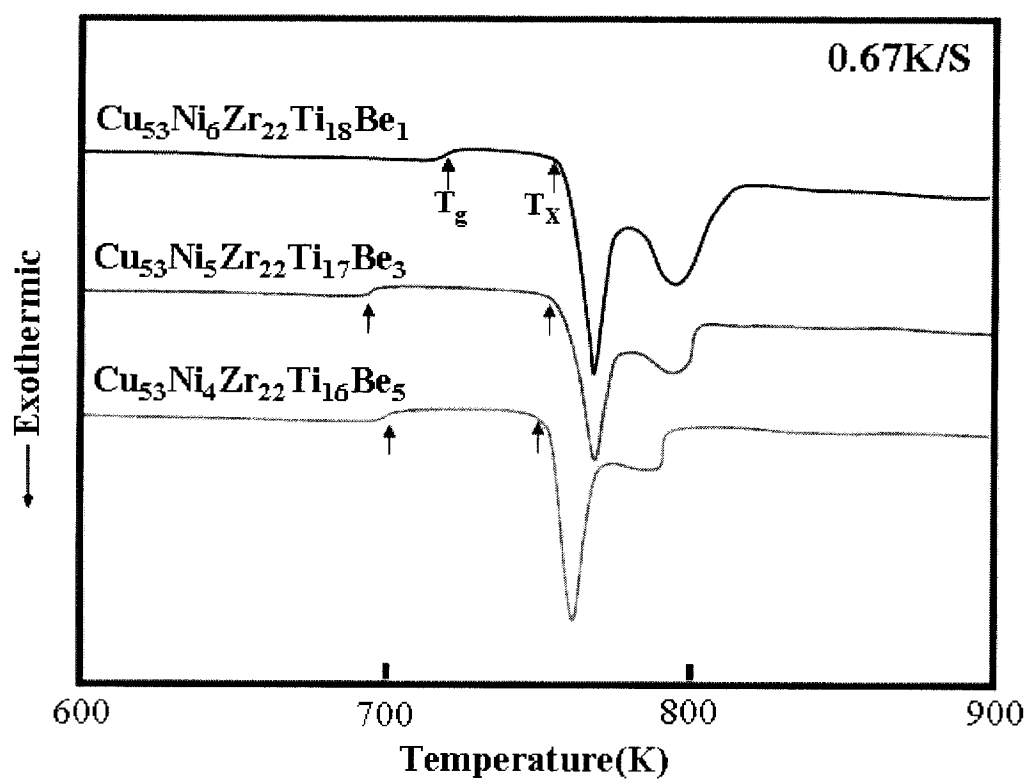


Fig 4.2.1 DSC Curve of $\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{6-x}\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18-x}\text{Be}_1$ system.

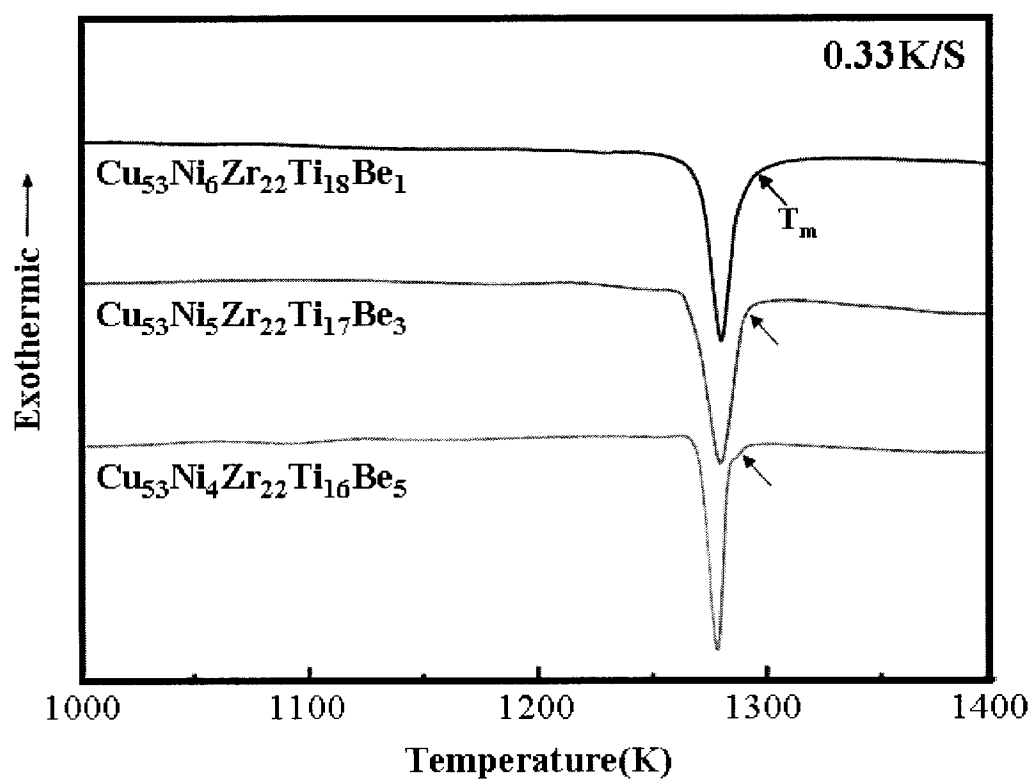


Fig 4.2.2 DTA Curves of $\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{6-x}\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18-x}\text{Be}_1$ (1, 2, 3) system.

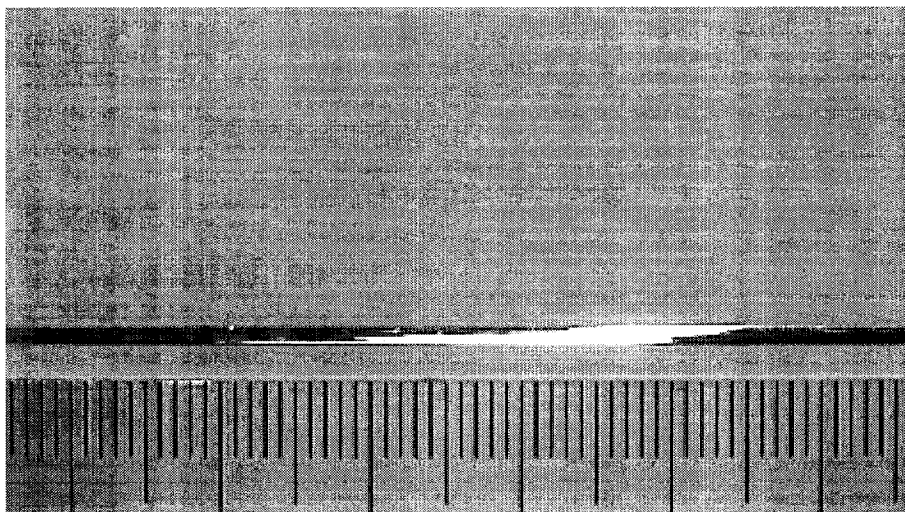


Fig 4.2.3 Ribbon of $\text{Cu}_{53}\text{Ni}_5\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{17}\text{Be}_3$ system.

4.3 $\text{Cu}_{45+x}\text{Ni}_{13-x}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$ 계 합금

4.2절을 통하여 Be을 3%로 첨가 하였을 때 가장 우수한 GFA를 얻을 수 있음을 확인 하였다. 3at.%Be을 고정을 시킨 후 최적의 Cu와 Ni의 양을 찾기 위해 Zr과 Ti의 양을 각각 임의의 값 24at.%, 15at.%로 고정시켰다. 임의의 Zr과 Ti의 값은 여러 차례의 실험결과 얻어진 결과이며, 연구의 순서상 최적의 Cu와 Ni의 값을 찾기 위하여 임의의 값이라 칭한다.

Table 4.3.1은 $\text{Cu}_{45+x}\text{Ni}_{13-x}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$ 합금계의 조성과 열적 특성을 나타내었다. Table 4.3.1의 조성을 Cu mold를 이용한 Suction Casting 한 결과 $\Phi 3$ 의 봉상 Bulk 시료를 얻었다. 얻어진 봉상 Bulk 시료는 Diamond Wheel을 사용하여 대략 0.5mm 두께로 절단한 다음 DSC 분석을 하였다. Fig 4.3.1은 $\text{Cu}_{45+x}\text{Ni}_{13-x}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$ 합금계의 DSC 곡선이다. 모든 조성에서 유리전이 현상과 단일 Peak에 의한 결정화현상을 관찰하였으며, Cu 첨가량이 증가함에 따라 Tg 값의 변화는 Cu의 첨가량이 제일 적은 45at.% 일 때, 가장 높은 738.73K을 나타내었다. 그러나 변동의 차이는 아주 미비 하였으며, 일정한 추이를 나타내지는 않았다. 이는 결정구조가 같고 원자 반경이 비슷한 Cu와 Ni의 상호 치환은 Tg 값의 변화가 적은 이유로 추정되며, 전 조성의 과냉각액상영역(ΔT_x)이 40K 이상으로 우수했으며, 환산유리전이온도인 Trg 값도 대부분이 0.6이상으로 비교적 높은 값을 나타내었다. Fig 4.3.2는 $\text{Cu}_{45+x}\text{Ni}_{13-x}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$ 합금계의 DTA 곡선을 나타내었다. Fig 4.3.2에서와 같이 Cu의 첨가량이 증가할수록, Ni의 첨가량이 감소할수록 용점(Tm)은 감소하였으나 Cu의 첨가량이 53%일 때 용점이 상승함을 관찰하였다. Table 4.3.1에서 전 조성의 ΔT_x 와 Trg는 비교적 우수하였으며 그 중 51at.%Cu가 함유된 조성이 비록 다른 조성의 ΔT_x 가 보다 적으나 Tm의 낮아 Trg 값은 상대적으로 높음을 확인 하였다.

Fig 4.3.3은 $\text{Cu}_{45+x}\text{Ni}_{13-x}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$ 합금계의 XRD 상분석 그림이다. 45at.%Cu, 47at.%Cu, 53at.%Cu 일때 $48\sim 50^\circ$ 부근에서 결정성 피크가 뛰는 것을 확인 할 수가 있으나, 완전한 결정상이 아니라 비정질 Matrix에 결정상이 혼재하는 것으로 사료된다. 또한 Fig 4.3.3에서는 49~51at.%Cu 조성은 $45\sim 50^\circ$ 사이에서 비정질 특유의 Halo-pattern이 관찰 되어지며, 완벽한 비정질 상임을 확인 할 수 있었다.

Table 4.3.1, Alloy compositions and characters of $\text{Cu}_{45+x}\text{Ni}_{13-x}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$ system.

(Unit : K)

Composition	Diameter	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Cu}_{45}\text{Ni}_{13}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$	$\Phi 3$ Bulk	738.73	797.05	58.32	1280.8	0.577
$\text{Cu}_{47}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$	$\Phi 3$ Bulk	723	789.65	66.65	1198.2	0.603
$\text{Cu}_{49}\text{Ni}_9\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$	$\Phi 3$ Bulk	709.13	783.18	74.05	1180.3	0.601
$\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$	$\Phi 3$ Bulk	721.15	777.63	56.48	1184.5	0.609
$\text{Cu}_{53}\text{Ni}_5\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$	$\Phi 3$ Bulk	718.38	767.45	49.07	1196.7	0.600

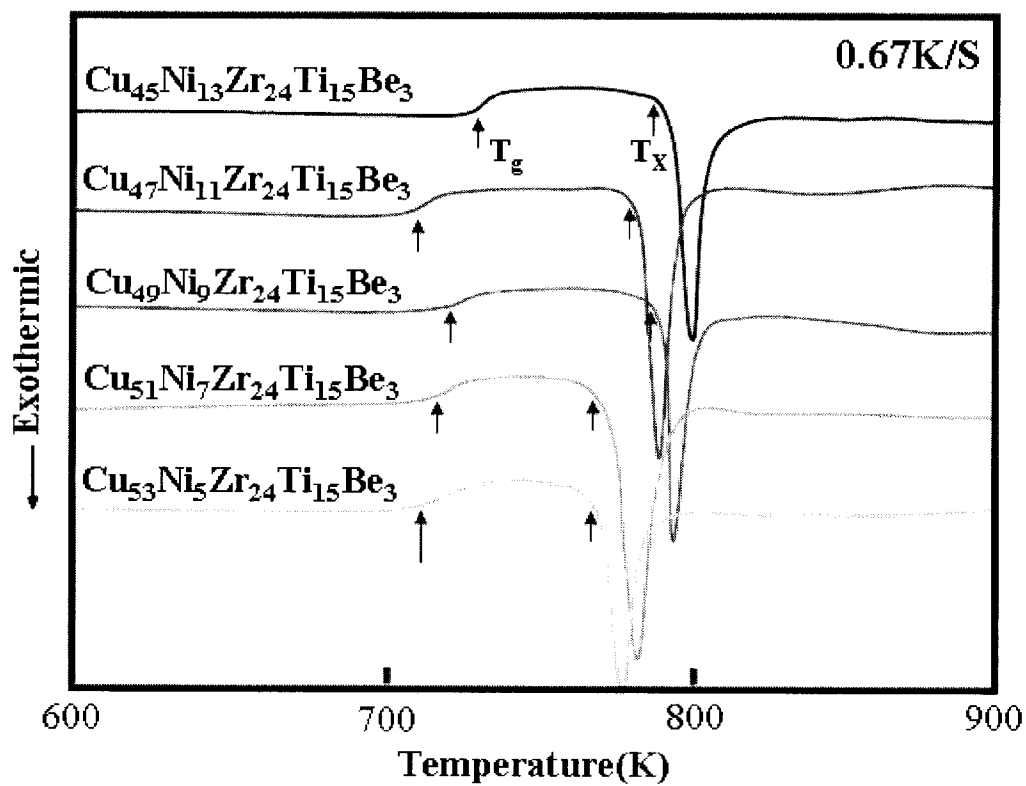


Fig 4.3.1 DSC Curves of $\text{Cu}_{45+x}\text{Ni}_{13-x}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$ system.

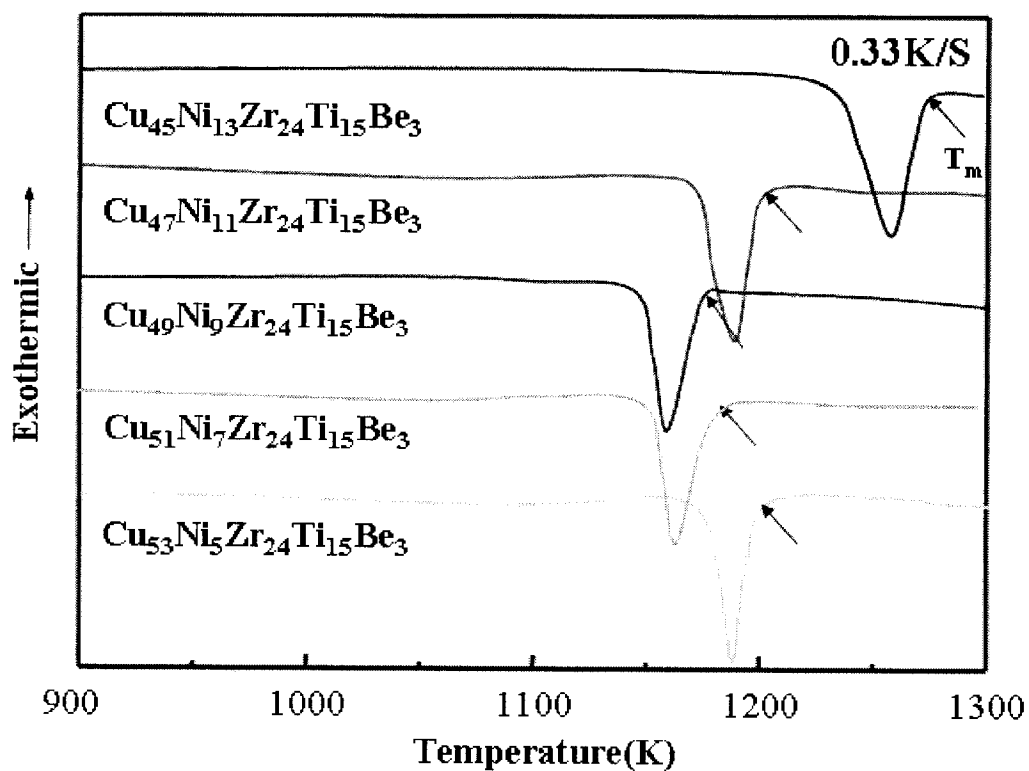


Fig 4.3.2 DTA Curves of $\text{Cu}_{45+x}\text{Ni}_{13-x}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$ system.

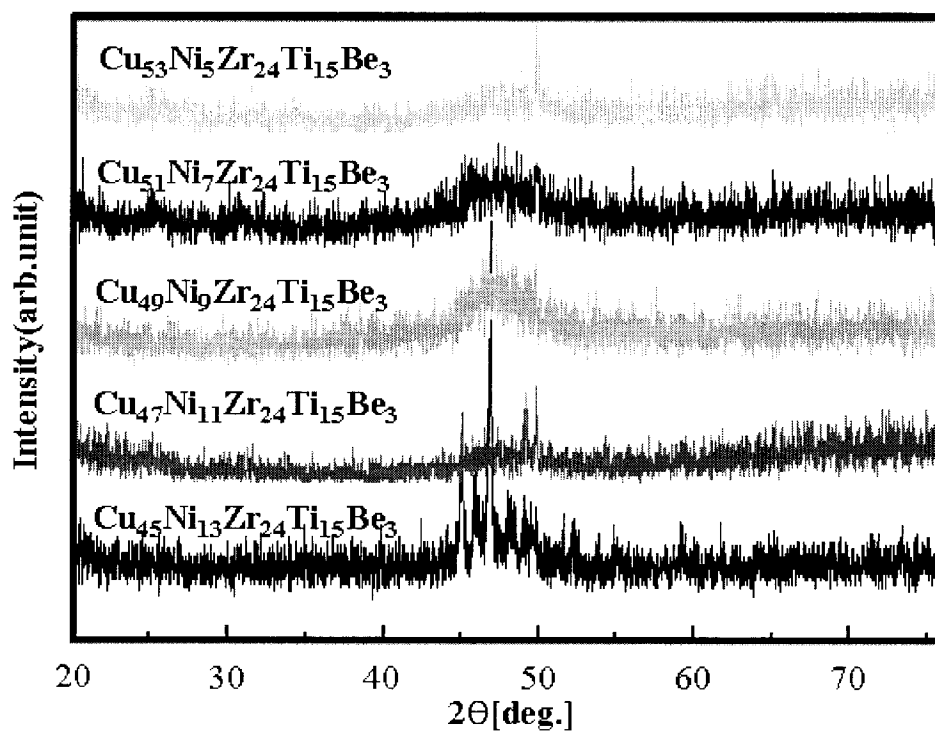


Fig 4.3.3 XRD Curve of $\text{Cu}_{45+x}\text{Ni}_{13-x}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_3$ system.

4.4 $\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{39-x}\text{Ti}_x\text{Be}_3$ 계 합금

4.3절에서 3at.%Be에 임의의 Zr과 Ti의 양에서 Cu와 Ni의 각각의 양을 조절 하였을 때 각각 51, 7 at.%일 때 가장 좋은 GFA를 가짐을 관찰하였다. 이는 더 좋은 GFA 만족하는 최적의 Zr과 Ti의 조성의 존재를 의미한다. 4.3절에서 얻은 Cu와 Ni의 첨가량을 고정한 채 Zr과 Ti의 양을 변화시켜 보았다.

아래의 Table 4.4.1은 $\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{39-x}\text{Ti}_x\text{Be}_3$ 합금계의 조성과 열적 특성을 나타내었다. Table 4.4.1의 조성을 Cu mold를 이용한 Suction Casting 한 결과 $\Phi 4$ 의 봉상 Bulk 시료를 얻었다. 얻어진 봉상 Bulk 시료는 DSC 분석을 하여, Fig 4.3.1에 $\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{39-x}\text{Ti}_x\text{Be}_3$ 합금계의 DSC 곡선을 나타내었다. 모든 조성에서 유리전이 현상과 단일 Peak에 의한 결정화현상을 관찰하였으며, Zr 첨가량이 증가함에 따라 T_g 값의 변화는 20at.%Zr 일 때를 제외하고 증가함을 확인 할 수 있었으며, 29at.%Zr 일 때는 T_g 값은 727.63K으로 제일 높았다. 전 조성의 과냉각액상영역(ΔT_x)이 50K 이상으로 우수했지만, 용점이 모두 1200K 이상의 높은 값을 가지기 때문에 상대적으로 환산유리전이 온도인 Trg 값은 대부분 0.6이하로 4.3절의 Trg 값보다는 비교적 낮은 값을 나타내었지만 Table. 4.4.1의 전 조성에서 직경 4mm 봉상 bulk의 제조가 용이하였다. Fig 4.4.2는 $\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{39-x}\text{Ti}_x\text{Be}_3$ 합금계의 DTA 곡선을 나타내었다. Fig 4.3.2에서와 같이 Zr의 첨가량이 증가할수록, Ti의 첨가량이 감소할수록 용점(T_m)은 감소하였으나 Zr의 첨가량이 27%일 때 1185.6K으로 가장 낮은 용점이 29%로 Zr이 증가 하면서 용점이 1231.1K으로 상승함을 관찰하였다. 이는 $\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{27}\text{Ti}_{12}\text{Be}_3$ 일 때 Table 4.4.1의 조성 중에서 가장 공점점에 가까이 근접했다는 것을 알 수 있었다.

Fig 4.4.3은 $\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{39-x}\text{Ti}_x\text{Be}_3$ 합금계의 XRD 상분석 그림이다. 29at.%Zr 일 때 $48\sim 50^\circ$ 부근에서 결정성 피크가 뛰는 것을 확인 할 수가 있었으며,

20at.%Zr, 27at.%Zr일 때에는 완전한 결정상이 아니라 비정질 Matrix에 결정상이 혼재하는 것으로 사료되어지며, 22at.%Zr일 때의 조성은 45~50°사이에서 비정질 특유의 Halo-patten이 관찰 되어지며, 완벽한 비정질 상임을 확인할 수 있었다.

Table 4.4.1. Alloy compositions and characters of $\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{39-X}\text{Ti}_X\text{Be}_3$ system.

(Unit : K)

Composition	Diameter	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{19}\text{Be}_3$	$\Phi 4$ Bulk	718.38	779.48	61.1	1238.6	0.580
$\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{17}\text{Be}_3$	$\Phi 4$ Bulk	711.9	771.15	59.25	1219.0	0.584
$\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{27}\text{Ti}_{12}\text{Be}_3$	$\Phi 4$ Bulk	720.23	774.85	54.62	1185.6	0.607
$\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{29}\text{Ti}_{10}\text{Be}_3$	$\Phi 4$ Bulk	727.63	785.03	57.4	1231.1	0.591

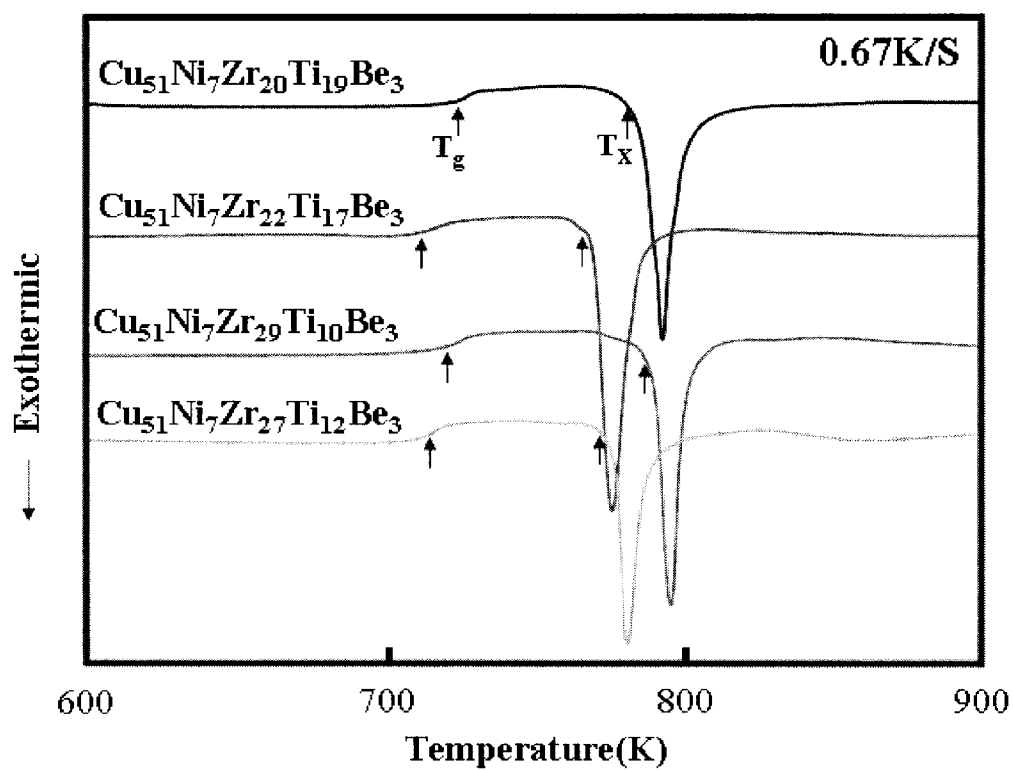


Fig 4.4.1. DSC Curve of $\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{39-x}\text{Ti}_x\text{Be}_3$ system.

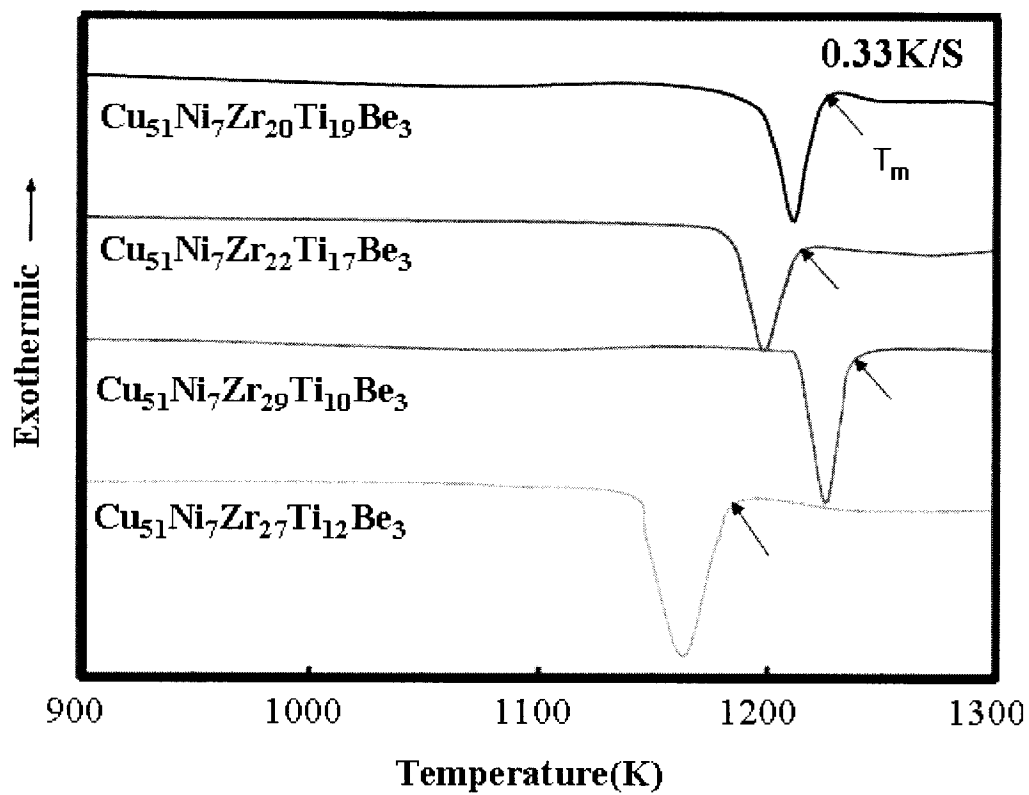


Fig 4.4.2 DTA Curve of $\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{39-x}\text{Ti}_x\text{Be}_3$ system.

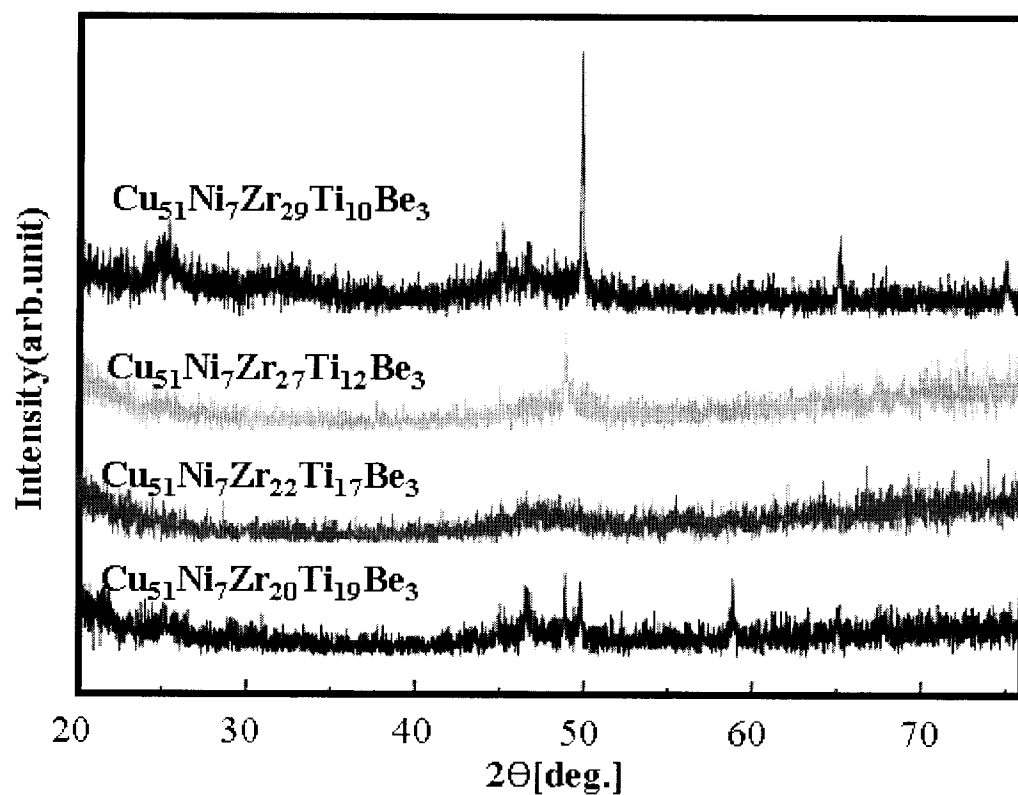


Fig 4.4.3 XRD Curve of $\text{Cu}_{51}\text{Ni}_7\text{Zr}_{39-x}\text{Ti}_x\text{Be}_3$ system.

4.5 $\text{Cu}_{50-x}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_x$ 계 합금

앞서 4.1~3 절에서는 1~5at.%Be 일 때의 조성을 관찰 하였으나, 이러한 소량의 Be 첨가는 비정질 봉상 bulk의 크기에 한계가 있었다. Table. 4.5.1은 Be의 양을 10~18%까지 첨가한 결과 합금계의 조성과 열적 특성을 나타내었다. 4.3절에서와 같이 Ni, Zr, Ti의 값을 각각 24%, 15%, 11%로 고정하고 Be량의 변화에 따라 Cu의 값을 변화시켰다. Table 4.5.1의 조성을 Cu mold를 이용한 Suction Casting 한 결과 $\Phi 6$ 의 봉상 Bulk 시료를 얻었다 얻어진 봉상 Bulk 시료는 DSC 분석을 한 결과, 융점 강하 원소인 Be의 양이 많아 질수록 T_g 의 값은 변화가 없었으나 T_x 의 값이 증가하여 Table. 4.5.1의 전 조성의 ΔT_x 가 증가 하였다. Fig. 4.5.1은 Table. 4.5.1의 전 조성의 DSC 곡선을 나타내었다. 모든 조성에서 유리전이 현상과 단일 Peak에 의한 결정화현상을 관찰하였으며, Be의 첨가량이 증가함에 정도값도 증가함을 관찰할 수 있었으며 18at.%Be일 때, 620DPN으로 가장 높았다. 또한 비정질 형성능 나타내는 T_{rg} 값도 0.611로 가장 높았다. Fig 4.5.2는 $\text{Cu}_{50-x}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_x$ 합금계의 DTA 곡선을 나타내었다. 융점 또한 Table 4.5.1의 전 조성 중에서 가장 낮음을 확인 할 수 있었으나, 최저값과 최고값의 차이는 44K으로 차이는 다소 크지 않았다. Fig 4.5.3은 $\text{Cu}_{50-x}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_x$ 합금계의 XRD 상분석 그림이다. 10~12at.%Be 일 때 전형적인 결정질 피크를 나타내었으나, 14at.%Be 이상에서는 45~50°사이에서 비정질 특유의 Halo-pattern이 관찰 되 어지며, 완벽한 비정질 상임을 확인 할 수 있었다. 4.2~3에서와 같이 완벽한 비정질 상이 나오기 이전에 비정질 Matrix에 결정상이 혼재하는 것으로 사료되는 곡선의 출현 없이 바로 비정질 특유의 Halo-pattern이 관찰 되는 점이 특이 하였다. Fig. 4.5.4는 $\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_{18}$ 조성의 시편을 압축 시험한 결과이며 파단 압축강도는 2.0GPa, 파단 연신율은 1.8% 탄성계수는 110GPa

이었다. Fig. 4.5.5는 suction casting을 이용하여 제조된 $\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_{18}$ 의 $\Phi 6$ bulk의 형상을 나타내었다. Fig. 4.5.6은 압축시험을 통하여 파단된 $\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_{18}$ 시편의 파단부를 주사전자현미경(가속전압=20kv)으로 형상을 나타내었으며 파단면에 비정질 고유의 vein pattern을 확인 하였다.

Table 4.5.1. Alloy compositions and characters of $\text{Cu}_{50-X}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_X$ system.

(Unit : K)

composition	Diameter	T_g	T_x	ΔT_X	T_m	T_{rg}	Hv
$\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_{18}$	$\Phi 6$	686.8	735.9	49.1	1124	0.611	620
$\text{Cu}_{34}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_{16}$	$\Phi 6$	689.7	729.2	39.5	1134	0.608	611
$\text{Cu}_{36}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_{14}$	$\Phi 6$	693.6	730.1	36.5	1143	0.607	605
$\text{Cu}_{38}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_{12}$	$\Phi 6$	691.8	725.3	33.5	1151	0.601	607
$\text{Cu}_{40}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_{10}$	$\Phi 6$	702.3	723.8	21.5	1168	0.601	608

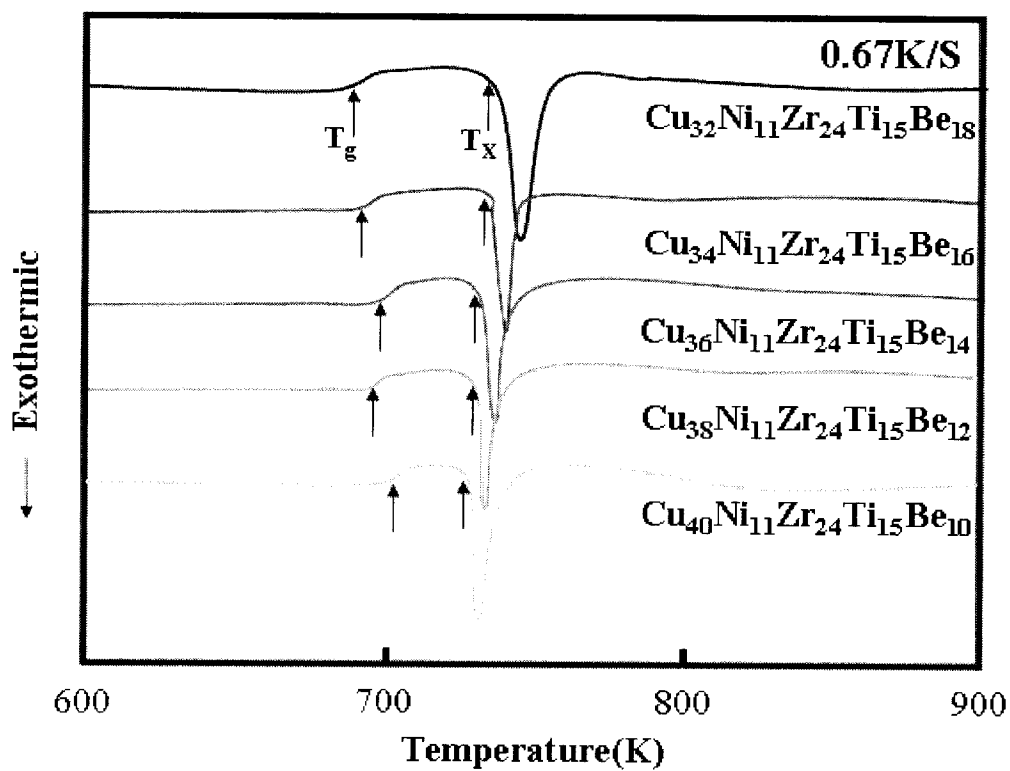


Fig 4.5.1. DSC Curve of $Cu_{50-x}Ni_{11}Zr_{24}Ti_{15}Be_x$ system.

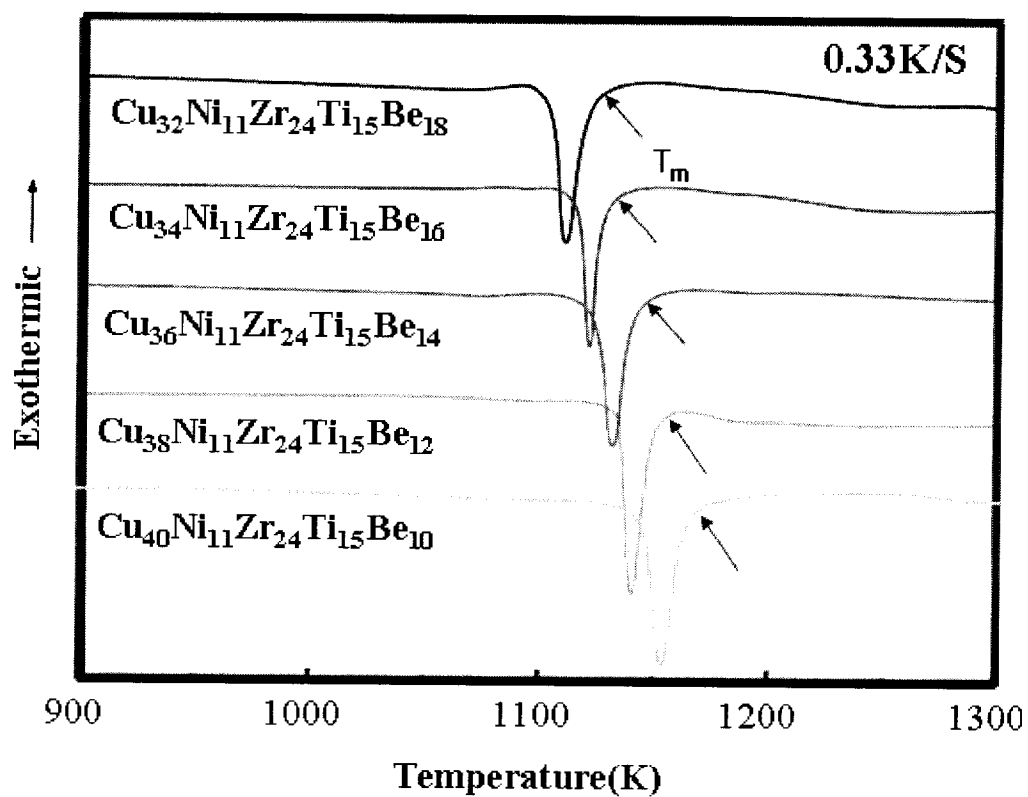


Fig 4.5.2. DTA Curve of $\text{Cu}_{50-x}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_x$ system

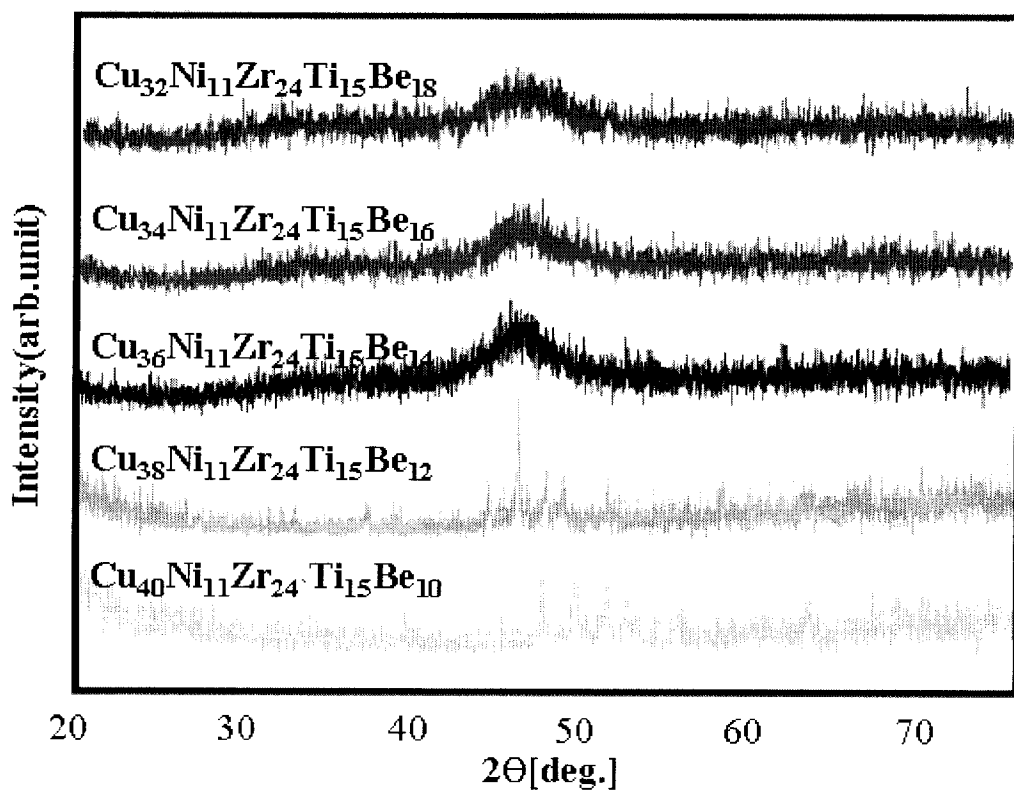


Fig 4.5.3 XRD Curve of $\text{Cu}_{50-x}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_x$ system.

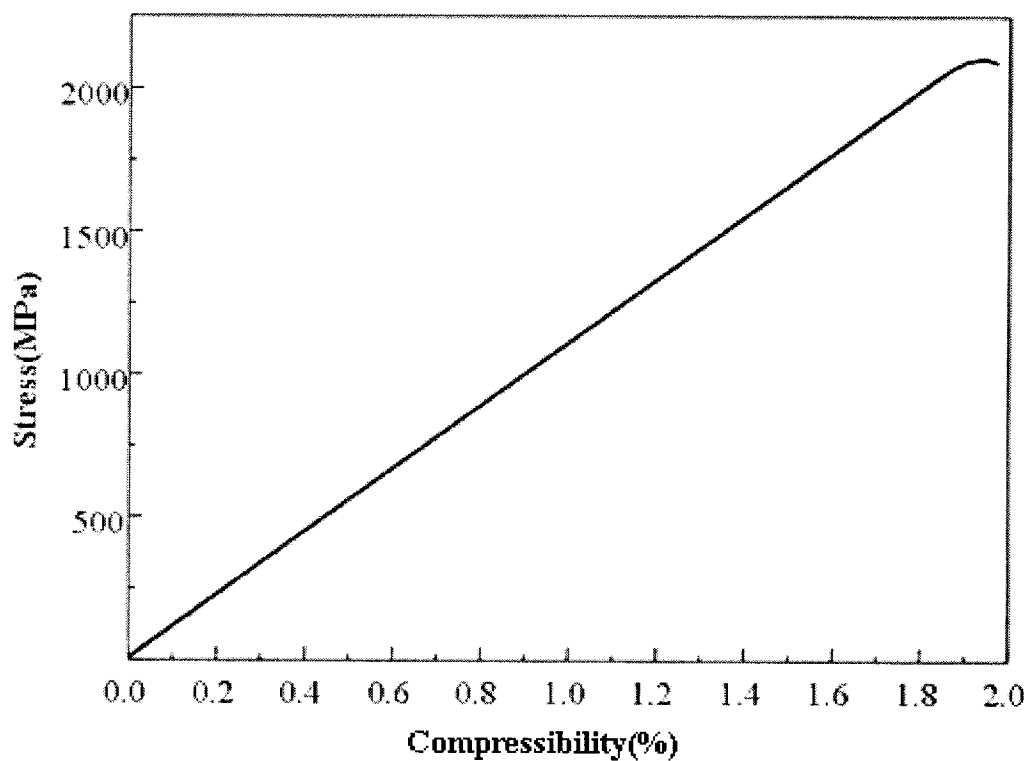


Fig 4.5.4 Stress-Compressibility Curve of $\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_{18}$ system.

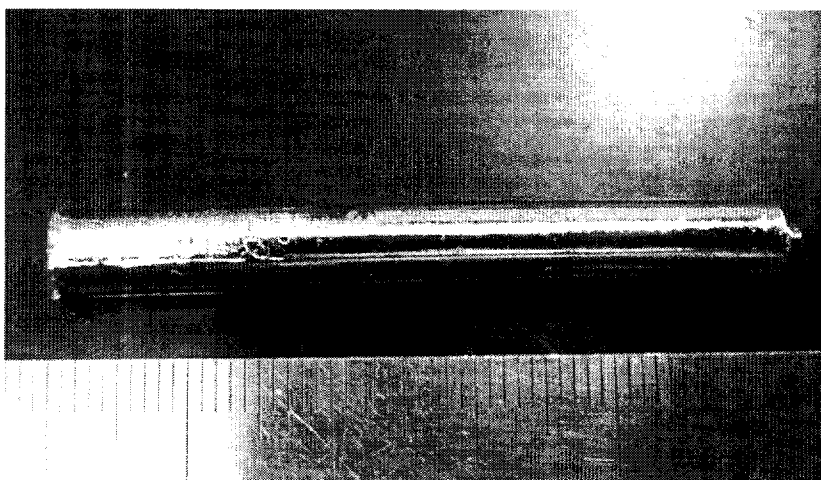


Fig 4.5.5 $\Phi 6$ bulk of $\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_{18}$.(suction castings)

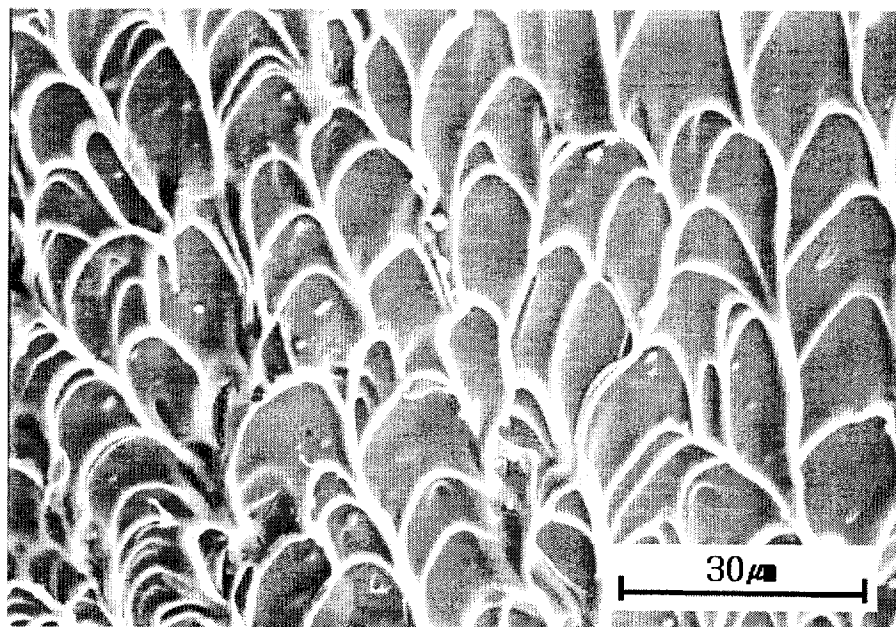


Fig 4.5.6 Vein-patterns of $\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_{18}$ ($\Phi 6$ bulk, after compression test)

5. 결 론

5원계 합금계인 Cu-Ni-Zr-Ti-Be 계에서 GFA 향상을 위한 각원소의 변화량 및 비정질의 형성에 필요한 최소한의 Zr과 Be의 사용하기 위해 조성 내에서 금속간 상호 치환을 통하여 얻은 합금으로부터 벌크 형태로 제조한 후 열적성질의 측정된 값을 토대로 비정질 형성능을 평가하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 5at.%Be 이하일 때 $\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{17}\text{Zr}_{27}\text{Ti}_{12}\text{Be}_3$ 비정질 합금조성에서 $\Phi 4$ 비정질 봉상 Bulk 제조가 가능하였으며, 이 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_{rg} 는 각각 720.23K, 774.85K, 54.62K, 0.607이었다.

2) 10at.%Be 이상일 때 $\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{24}\text{Ti}_{15}\text{Be}_{18}$ 비정질 합금조성에서 $\Phi 6$ 비정질 봉상 Bulk의 제조가 가능하였으며, 이 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_{rg} 는 각각 686.8K, 735.9K, 49.1K, 0.611이었고, 경도는 620DPN, 파단압축강도 2.0GPa, 파단 압축율 1.8%, 탄성계수 110GPa 이었다.

참 고 문 헌

1. W. Klement, R. Willens and P. Duwez : Nature, 187 (1960) 869
2. T. Masumoto : Jap. Bull of Jap, Inst. Met. 30 (5), 375 (1991)
3. S. Joseph Poon : Applied physics letters 83 (2003)
4. M. Hagiwra, A. Inoue, and T. Masumoto : Metall. Trans. A, 13A, (1982),
P3 72
5. A. Inoue, T. Zhang, and A. Takeuchi : Appl. Phys. Lett, 17 (1998) p,464
6. A. Inoue, A. Takeuchi, T. Zhang, A. Murakami, and A. Mkino : IEEE
Trans. Magn. 32, (1996) p,4886
7. A. Inoue, K. Kita, T. Zhang, and T. Masumoto : Mater. Trans. JIM, 30,
(1989) p,722
8. A. Paker and W. L. Johnson : Appl. Phys. Lett, 63 (1993) p,2342
9. A. Inoue, N. Nishiyama, and T. Matsuda : Mater. Trans. JIM, 37, (1996)
p,181
10. R. Bush, Y. J. Kim, and W. L. Johnson : J. Appl. Phys 77, (1995) 4039
11. H. A. Davies : Phys. Chem. Glasses 17, (1976) 159
12. J. Zarzycki : Mater. Sic. tech , 9 , (1991), p124
13. W.Clement, R.H. Willens. P.Duweez : Nature 187 (1960) 869.
14. A.L. Greer, Science 267 (1995) 1947.
15. W.L. Johnson, Prog. Mater. Sci. 30 (1986) 81.
16. H.A. Daveis, in: F.E. Luborsky (Ed.), Amorphous Metallic Alloys,
Butterworths, London, 1983, p. 8.
17. S. Kavesh, in: J.J. Gillman, H.L. Leamy (Eds.), Metallic Glasses, ASM
International, Metals Park, OH, 1978 (Chapter 2).
18. D.Turnbull, Trans. AIME 221 (1961) 422.

19. H.S. Chen, D. Turnbull, J. Chem. Phys. 48(1968) 2560.
20. H.S. Chen, D. Turnbull, Acta Metall. 17 (1969) 1021.
21. D. Turnbull, J.C. Fisher, J. Chem. Phys. 17 (1949) 71.
22. D. Turnbull, Contemp. Phys. 10 (1969) 437.
23. H.S. Chen, Acta Metall. 22 (1974) 1505.
24. A.L. Drehman, A.L. Greer, D. Turnbull, Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 716.
25. W.H. Kui, A.L. Greer, D. Turnbull, Appl. Phys. Lett. 45(1984) 615.
26. W.L. Johnson, Prog. Mater. Sci. 30 (1986) 81.
27. A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama, T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 33 (1992) 937.
28. A. Inoue, Mater. Trans. JIM 36 (1995) 866.
29. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 34 (1993) 1234.
30. A. Inoue, N. Nishiyama, Mater. Sci. Eng. A 226-228 (1997) 401.
31. W.L. Johnson, MRS Bull. 24 (10) (1999) 42.
32. A. Peker, W.L. Johnson, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2342.
33. Turnbull D : Cohen MIT. Nature(1961) 189 ,132
34. Lin X. H, Johnson W. L : Appl phys 78, (1995) 6514
35. D.E. Polk and D. Turnbull : Acta Met., 20. (1972), p 563
36. C.A. Pampillow : Scripta Met., 6. (1972), p 915
37. F. Spaepen and D. Turnbull : Scripta Met., 8. (1972), p 563
38. M.H. Cohen and D. Turnbull : J. Chem. Phys., 52. (1970), p 3038
39. H.J. Leamy, H. S. Chen and T.T. Wang : Met. Trans., 699. (1972), 3
40. C.A. Panpillo and A.C. Remschuessel : Journal of Materials Science., 9 (1974), 718
41. P.G Saffman and G. Taylor : Proc. Roy. Soc. London A 245., (1959), 312

감사의 글

감사의 글보다는 개인적으로는 ‘논문을 마치며...’가 더 어울린다고 생각이 든다.

우선은 한숨부터 돌려야겠다.

학부 및 대학원 수업에 여러가지 세미나, 행정조교, 실험조교, 국가 프로젝트 수행, 그리고 마지막으로 논문까지 나에게 실험실에서의 4년이란 시간은 너무나 짧고 값진 시간들이었다.

특히나 운이 좋게도 취업대란 중인 지금 이렇게 직장에 다니면서 논문을 마칠 수 있었다는 것이 그간 밤새워가며 작업했던 지난밤들을 보상이라도 받듯이 더욱더 가슴속 깊은 곳에서 뿌듯함이 밀려온다.

나에게 이 실험실은 보통의 실험실 이상의 공간이다. 4년 동안 거의 거주하다시피한 이 실험실은 나에게 많은 추억과 기억들 또 앞으로 살아갈 인생에 많은 유용한 정보와 지식들을 아낌없이 주었다. 아마도 이 실험실을 떠난다고 생각하니 발걸음이 무거워지는 이유는 아마 이러한 이유에서가 아닐까 싶다.

우선은 너무나도 보잘것없는 논문이지만 감사해야할 분들이 너무나도 많다.

그 첫 번째로서는 바로 이 글을 읽는 당신이다.

마땅이 그러하듯 당신의 시간 속에 나의 얘기가 조금이라도 도움이 되셨으면 그것만으로도 나에게서는 너무나도 큰 감사이다.

그리고 그 다음은 나 자신을 칭찬하고 싶다. 대학이란 생소한 곳에 들어와서 개인적인 사상적인 차이와 금전적인 어려움 등 나 나름대로의 복잡한 방황 기간이 있었다. 도중에 포기 할 수도 있었는데 거기에 굴하지 않고 대학원까지 마치게 할 수 있었던 내 자신에게 참으로 너무나 대견스럽고 감사하다.

이러한 나를 만들기 위해서 참으로 많은 사람들의 노력이 있었다. 우선은 손가락 발가락 다 붙어있게 만들어 주신 사랑하는 부모님께 너무나 감사드린다. 지금도 이렇게 멀쩡하게 컴퓨터 자판을 두들길 수가 있다는 것이 너

무나도 고맙고 또 감사드린다. 또 하나 밖에 없는 내 아래로의 혈육 내동생 너무나도 고마운 친구이다. 비록 나이가 어릴지라도 나보다 깊은 생각을 하는 나의 생각 속에 사슬을 풀어놓은 내동생. 고맙다 진환아!

그리고 마치 집에서와 같이 학교에서 생활을 가능하게 해주신 두 분의 지도교수님과 많은 동생들께 정말 머리 숙여 심심한 감사의 마음을 드린다. 실험실에 있던 4년 내내 언제나 나의 관한 모든 일을 걱정해 주시며 앞으로 나아가야할 방향을 한치의 흐트럼 없이 이끌어주신 나의 지도교수 김성규 교수님, 언제나 온화한 미소로 맞아 주시며 어떠한 고민과 짚군은 장난도 다 들어 주시고 받아주시며 패션의 선두이신, 때로는 큰형님 같으면서도 때로는 아버지와 같은 박홍일 교수님, 언제나 공학도의 눈을 가지고 시야를 확보하기를 당부하시던 김우열 교수님, 이론과 실제의 차이와 현재의 사회구도를 마치 실시간 화면을 보듯 말씀해주시던 조상명 교수님, 언제나 교수와 학생간의 사이는 종이 한 장의 차이라고 강조하시고 그런 관계를 손수 몸으로 보여주신 이병우 교수님, 학문적 깊이와 합리적인 사고방식을 강조하시고 그러한 사고방식을 심어주신 방국수 교수님, 늘 바쁜 일상에도 언제나 여유와 미소를 가지라고 가르쳐 주시고 가슴속에 남자의 길(?)을 이끌어 주신 서원찬 교수님, 늘 꼼꼼하고 정확하며 합리적인 사고와 행동을 가르쳐 주시고 손수 보여주신 이길근 교수님, 정말 이분들의 도움은 거의 절대적이었다. 정말 머리 숙여 감사드립니다. ^^

뿐만 아니라 주위의 도우미들(?) 너무나도 많다.

우선 실험실 후배들에게 잘나지도 못한 선배 덕에 고생 많이 했다고 토닥이고 싶다. 언제나 뒤에서 말없이 도와주는 친동생 같은 좌호일 우종모. 배종모군, 박호일군. 이들은 실험실 시작과 끝이 같이 하기에 더 이상 말이 필요 없는 너무나도 고마운 녀석들이다. 또 이제 대학원에 입학하는 박제일군과 그의 짝지 김민경양. 고생 많았다. 특히나 민경이는 실험실 홈페이지를 관리(?)한다고 나에게 욕도 많이 먹었드랬는데.. 용서할꺼지?? 그리고 4년 동안 실험실에 스쳐지나간 위인들이 상당하다. 첫 번째 우리의 장군 김현수. 비록 일찍 취업에 나가는 바람에 대학원 생활은 같이 하지 못했지만 아쉬움이 많이 남는 친구다. 또 울 실험실에 아가씨 동숙이 김동우(남자임) 비록 다른 학교로 시집(?)을 보냈지만 자주보고 연락되는 가까운 친구다. 또 밥 잘하는 빙시삼 이철호, 운동만 하면 실험실 일을 잘 까먹는 리틀 김종국 양호재, 선배들에게 개기기(?)라면, 둘째가라고 하면 서러울 뻔질이의

양대 산맥 김형식, 안상현... 이들 모두에게 진심으로 머리 숙여 감사의 인사말을 전한다.

96학번 동기이자 대학원 선배인 녀디 손영진, 노가리 노중석, 사장님 김건우. 심슨 심재순. 역시 96학번 동기이자 대학원 후배인 똑똑이 조현진, 겐새이 조진안.....고맙다! 친구들아!

실험실에 신체포기각서(?)를 쓰면서까지 나에게 돈빌리려 오는 외형만 내 동생 보건이, 부탁하면 인상한번 안쓰고 끝까지 도와주는 간돌이 변지철, 변광석 김영주, 군엽이, 민석이, 은진이, 승철형, 기출이, 진욱이, 효식이, 영주, 두용이, 동희, 같이 조교생활을 했던 신샘, 노샘, 김샘 둘이, 배샘, 모두 모두에게 감사드린다.

특히나 먼저 실험실을 거치셨던(??) 행님들.. 지금까지 여전히 CATSOL 회장직을 맡으신 이병철쌤, 무뚝뚝함의 대명사 최우택쌤, 구수한 입담으로 우리를 항상 주름 투성이로 만들어주시는 사각제비 김지태쌤, 멀리 대전서 일 때문에 여기에 참석하고 싶어도 발만 동동 구르는 양성우쌤, 역시 이빨에 대명사 최재원쌤(요새 살이 쯤 빠졌드랬는데 다시 돌아 왔을라나....), 종모와 나의 영원한 사수이자 FM의 대명사 강종태쌤, 무뚝에 자상 찌금 김성덕쌤, 나랑은 같이 동문 수학한 이기은쌤, 모두 정말 감사드립니다. 다들 쌤들 덕분이어요...^^

휴~~! 이렇게 나열해도 아직 다 못한것 같다. 끝으로 지금 회사에 다니고 있음에도 불구하고 이렇게 할 수 있었던 것은 아마도 이분들 덕이 아닌가 싶다.

먼저 우리부서의 짱인 김승국부장님, 김용열차장님, 정재환과장님, 황승민과장님, 이재모과장님, 김형수과장님, 정태영대리님, 강채환대리님, 이영조님 우리 고사모(고기를 사랑하는 모임)회원인 염종선님, 최민석님, 최영훈님, 김정곤님들 또 우리부서의 꽃들(?)인 황국진님, 차영미님, 이혜영님께 모두 감사의 인사를 드립니다.

정말 마지막으로 단 한 사람이 남았다.

언젠가 나의 아내가 될 처자, 내 아이의 엄마가 될 여자, 내 부모님에게 사랑받는 며느리가 될 여자,..... 엄궁동 예여사님(??) ^^; 정말 수고 하셨습니다, 앞으로 1년만 더 고생해 주세요..! 그리고 정말로 감사드리고 사랑합니다.