

工學碩士 學位論文

Cu-Zr-Ti-Ni-Pd 비정질 합금의
形成과 特性

2002년 1월

釜慶大學校 大學院

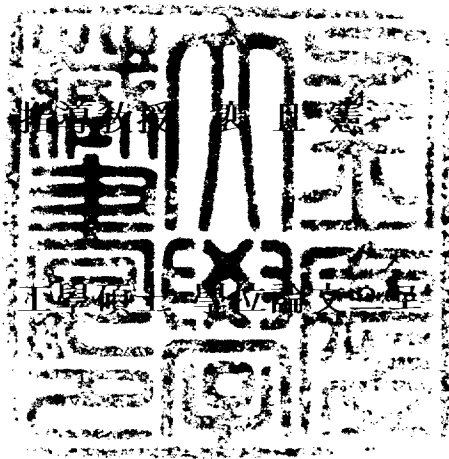
材料工學科

吳 眞 錫

工學碩士 學位論文

Cu-Zr-Ti-Ni-Pd 비정질 합금의 形成과 特性

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2002년 1월

釜慶大學校 大學院

材料工學科

吳 眞 錫

吳眞錫의 工學碩士 學位論文을 認准 함

2001年 12月 26 日

主	審	工學博士	鄭	海	用
委	員	工學博士	朴	和	淳
委	員	工學博士	金	星	圭



Formation and Properties of Cu-Zr-Ti-Ni-Pd Bulk Metallic Glasses

Jin-Suck Oh

Department of Materials Engineering
Graduate School
Pukyong National University

Abstract

The glass forming ability and thermal properties of Cu-based Cu-Zr-Ti-Ni-Pd alloy studied by rapid solidified ribbon and thermal analytical measurement. Ribbon specimen were produced by single roll rapid solidification process, and properties of ribbon were investigated by DSC, DTA, XRD, microhardness test. sample rods of Cu-base alloy were made by copper mold-casting technique.

XRD pattern of Cu-base amorphous alloy ribbon show the Cu-Zr-Ti-Ni-Pd alloy is a glass formation alloy. The glass forming ability(GFA) of Cu-base alloy is sensitive to the Ni and Pd addition, and highest GFA is achieved at $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_6$ amorphous alloy. The $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_6$ alloy made bulk metallic glasses with diameter of 1.5mm. It is found that ΔT_x defined by the difference

between temperature of the first crystallization event T_x and the glass transition temperature T_g is more effective factor than T_{rg} ($T_{rg} = T_g/T_m$ T_m , melting temperature) to reflect the GFA of the Cu-base bulk metallic glasses

목 차

Abstract

제 1 장	서론	1
제 2 장	이론적 배경	3
2.1	금속의 급냉응고	3
2.2	비정질 합금의 발전	5
2.3	비정질 합금의 구조적 특징	8
2.4	비정질 합금의 형성	9
2.4	비정질에서의 유리전이	11
2.5	비정질 형성능의 이론	11
제 3 장	실험 방법	17
3.1	모합금의 제조	17
3.2	액체 급냉법에 의한 리본의 제조	17
3.3	액체 급냉에 의한 벌크의 제조	22
3.4	X-선 회절 분석	22
3.5	열분석	22
3.6	경도실험	23
제 4 장	실험 결과 및 고찰	24
4.1	리본의 제조 및 특성	24

4.1.2 리본의 제조	24
4.1.2 리본의 특성	25
4.2 Cu-mold에 의한 벌크의 제조	47
4.2.1 벌크의 제조	47
4.2.2 벌크의 XRD 분석	48
4.3 Cu ₄₉ Zr ₃₀ Ti ₁₀ Ni ₅ Pd ₆ 합금의 열적 특성	49
제 5장 결론	52
참고 문헌	53

제 1 장 서론

새로운 재료의 발견으로서 비정질 합금은 지난 20년 동안 전세계 과학자들과 기술자들의 주위를 끌게 되었다. 비정질 합금이란 규칙 바르게 원자들이 배열된 결정질과는 다르게 원자 배열에 규칙성이 없는 구조를 가진 금속합금을 말한다. 인류 역사에 최초로 등장하는 비정질인 유리는 융점이 낮은 산화물 금속을 녹여서 냉각하므로서 원자의 불규칙성이 실현됐다고 할 수 있다. 비정질 합금은 그 불규칙한 구조 때문에 일반 결정이 가지는 전위가 없거나 전위밀도가 극한적으로 높고 전위가 이동하기 어려운 상태에 있다고 생각할 수 있다.¹⁾ 이와 같은 재료에서는 기계적 강도가 매우 높아 질 것이다. 비정질 합금은 결정질에 비하여 정도와 인장강도가 2배 이상 높은 값을 나타내는 합금²⁾(Fe-base)도 있으며 또한 강도³⁾뿐만 아니라 높은 부식 저항⁴⁾, 연자성 특성을 가짐으로서 각광받을 수 있는 충분한 잠재력을 가졌다고 할 수 있다.

1960년에 Klement가 급냉응고를 이용하여 Au-Si 합금계에서 비정질상을 제조한 것이 액체급냉법에 의한 비정질 합금연구의 발단이 되었다.⁵⁾ 후에 비정질 합금에 대한 과학적이고 기술적 정보가 축적되었으며 결과적으로 비정질 합금이 새로운 합금조성과 원자배열 형상을 가진다는 것을 명확히 하게 되었다. 그러한 구조적 특성으로 종래의 결정질 합금에서 얻을 수 없었던, 물리적, 화학적, 기계적 특성으로 인하여, 중요성이 점차적으로 증가하여 왔다.⁶⁻⁹⁾ 그렇지만 그러한 좋은 특성이 있더라도 모든 금속이 비정질이 되는 것은 아니며 어떤 조건을 만족하여야 한다. 가장 중요한 것은 합금이 되는 구성원소의 종류와 그 조성비이다. 대부분의 비정질 합금은 적당한 합금원소로 조합함에 의해 비정질화하는 것을 알 수 있다.¹⁾

따라서 본 연구는 적절한 비정질 형성 조건을 적용하여 다원계 합금을 설계하여 비정질을 형성하는 합금조성을 찾아내는 것을

가장 중요한 목적으로 삼았다. 주 합금계의 선택은 실험적 데이터가 많지 않은 Cu-base합금을 선택하였고, Cu-base 합금의 모재를 이용하여 멜트 스피닝(melt spinning)으로 리본을 제조한 후 T_g , T_x , ΔT_x , T_{rg} 를 조사하고, 더불어 Ni과 Pd을 첨가가 비정질 형성능과 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 멜트 스피닝된 리본의 비정질 형성능에 기초하여 구리 몰드를 이용하여 수mm의 봉상 벌크를 제조하였으며, 그 비정질 형성 유무를 확인하였다. 또한 비정질 형성능을 나타낼 수 있는 요소로서 ΔT_x , T_{rg} 가 Cu-base 합금과 어떠한 관계를 가지고 있는 지를 알아 보았다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 금속의 급냉응고

Cohen¹¹⁾ 등에 의하면 약 10^2K/s 의 냉각속도에서 일반응고가 급냉응고로 변한다. 즉 10^2K/s 이상의 냉각속도로 응고시키면 일반응고조직에서는 볼 수 없는 미세하고 균일하며 때로는 완전히 새로운 상을 얻을 수도 있다. 급냉응고법을 이용하면 입자미세화효과와 비정질의 형성을 유도할 수 있다. Fig. 2.1은 일반응고와 급냉응고시 고/액 계면에서의 현상을 비교한 것으로 (a)와 같은 일반응고시에는 고/액 계면에 용질방출에 의한 액상의 농도(C_l^{eq})와 고상의 농도(C_s^{eq})사이의 농도구배가 존재하여 응고완료된 재료는 심한 용질 편석현상을 갖게 된다. 이들 편석은 재료의 강도, 연성, 인성, 내식성 등에 악영향을 준다. 여기서 D_i 는 용질의 확산계수이며 μ_s, μ_l 은 각각 고상과 액상의 페텐셜 에너지(potential energy)를 나타낸다. 그리고 V 는 응고속도를 나타낸다. (b)에서와 같은 급냉응고시에는 고/액계면이 극히 빠른 속도($V \gg D_i/\delta_i$)로 용융금속을 지나가기 때문에 원자가 재배열할 충분한 시간적 여유를 갖지 못하여 화학 퍼텐셜(chemical potential)구배가 생긴다. 이때 평형분배계수는 더 이상 작용할 수 없기 때문에 용질의 동결이 일어나게 되어, 고체와 액체의 조성은 같게 되며 편석이 발생하지 못하게 된다. 이렇게 급속응고된 재료는 화학 퍼텐셜(chemical potential) 차이 때문에 열적 안정성이 나쁜 단점도 있으나 이 현상을 적극 이용하면 열처리 효과를 높이는 장점도 있다.

급냉응고에 의해 응고속도가 빨라지게 되면 급냉응고 합금은 다음과 같은 조직상의 특징을 갖게 된다.

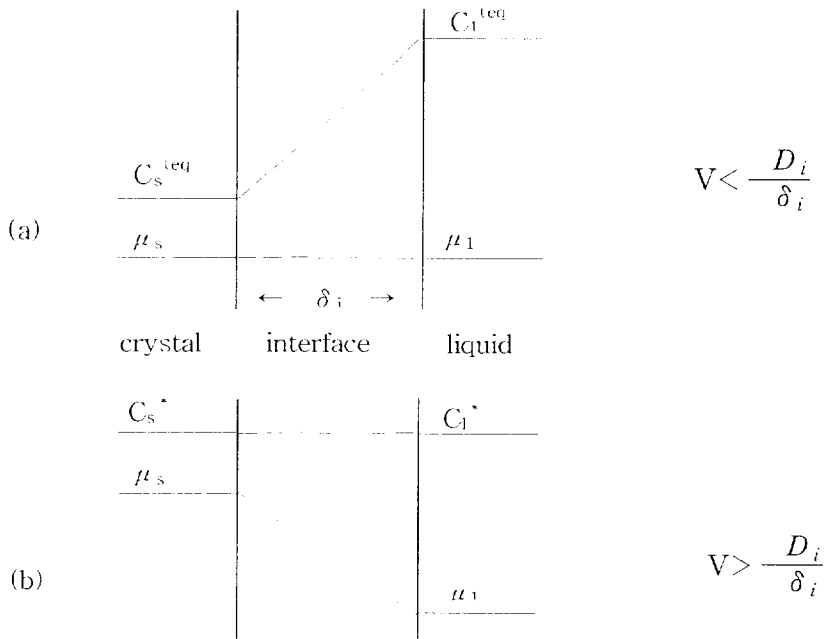


Fig. 2.1 Loss of local equilibrium at the solid liquid interface

- (1) 과포화 고용상의 출현(Enhanced solid solubility)
- (2) 비평형상의 출현(Non-equilibrium phases)
- (3) 비정질상의 출현(Non-crystalline Structure)
- (4) 결정립의 미세화(Grain refinement)
- (5) 편석의 감소(Limited segregation)

이와 같은 조직상의 특징은 금속의 성질을 크게 변화시킨다. 조직상의 특징을 적극 활용하면 새로운 합금의 설계가 가능하며, 특히, 비정질상의 출현이라는 신소재 개발의 측면에서 이러한 장점을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

2.2 비정질합금의 발전

1960년에 급냉응고를 이용하여 Au-Si 합금계에서 최초로 비정질 합금이 제조되었다. 그 이후로 비정질 합금은 과학, 기술적 연구의 초점이 되어 왔다. 그리고 새로운 합금의 개발로 인해 비정질 합금조성과 원자구조형태가 결정질 합금과 다르다는 것이 명확하게 되었다. 비정질 합금은 좋은 기계적 성질, 물리적 성질 및 예전의 결정질 금속에서 얻을 수 없었던 독특한 화학적 성질을 가진다. Table 2.1는 비정질 합금의 특성과 용도를 나타낸 것이다. 최근에 좋은 기계적 성질, 연자성^{12,13)}, 강자성¹⁴⁻¹⁶⁾, 높은 투자율¹⁷⁾을 가지는 nanocrystalline alloy의 제조에 있어 전단계로서 비정질 합금의 제조가 이용되고 있다.

비정질상을 얻기 위해서는 액체속의 결정핵이 발생하지 않거나 또는 결정이 성장하는 데에 필요한 시간적 여유를 주지 않는 빠른 냉각속도로 냉각하면 된다. 이 한계를 임계냉각속도라 한다. 예를 들어 예로부터 얻어지고 있는 규산유리의 경우는 임계냉각속도가 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ 로 상당히 작고, 비정질 상태로 되기 쉽다. 한편 비정질의 경우 $10^2 \text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ 이상이라는 큰 값을 갖고 있어, 실제로 제작장치로 얻어지는 한계가 있어 비정질화 하기 위해서는 합금조성의 검토가 가장 중요하다.

따라서 그러한 임계냉각속도를 낮추는 합금이 개발되고 있다. $10^3/\text{sec}$ 이하의 임계냉각속도를 가지는 벌크 비정질 합금이 Mg-Ln-TM, Ln-Al-TM, Zr-Al-TM, Zr-Al-TM, Zr-(Ti,Nb,Pd)-TM, Zr-Ti-TM-Be, Nb-Fe-Al, Pd-Cu-Ni-P 과 Fe-(Al,Ga)-(Co,Ni)-(Zr,Nb,Ta)-(Mo,W)-B 와 Fe-(Co,Ni)-(Zr,Nb,Ta)-(Mo,W)-B, Co-Fe-(Zr,Nb,Ta)-B (Ln=lantanide metal, TM=transition metal)등 많은 다원계시스템이 발견되고 있다. Table 2.2¹⁹⁾는 벌크 비정질합금 시스템과 그 합금 시스템이 발견된 해를 요약한 것이다.

Table 2.1 Characteristic of amorphous alloy

Amorphous Alloy	Characteristics	Use
Fe-base, Al-base, Ti-base, Mg-base	High Strength	Strutural Material
Ti-base, Zr-base	Low Modulus of Elasticity	Structural Material
Fe-base, Ni-base, Zr-base, Ti-base	High Corrosion Resistivity	Corrosion Resistive Material
Fe-base, Co-base	high Permeability, High Saturation Magnetic Flux Density	Magnetic Material
La-base, Mg-base	High Hydrogen Adsorption	Hydrogen Adsorption Alloy

Table 2.2 New multicomponent alloy systems with large glass-forming ability

I. Nonferrous Group Metal Base	Year	t_{max}/mm
Mg-Ln-M (Ln-lanthanide metal, M=Ni, Cu or Zn)	1988	
Ln-Al-TM (TM=VI-VIII transition metal)	1989	10
Ln-Ga-TM	1989	
Zr-Al-TM	1990	30
Zr-Ti-TM-Be	1993	25
Pd-Cu-Ni-P	1996	72
Pd-Cu-B-Si	1997	
II. Ferrous Group Metal Base	Year	t_{max}/mm
Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)	1995	3
Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1995	
Co-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1996	
Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1997	
Co-(Zr, Hf, Nb)-B	1997	
Ni-(Zr, Hf, Nb)-B	1997	
Fe-(Co, Ni)-(Zr, Hf, Nb)-B	1997	6

t_{max} ; Maximum sample thickness

2.3 비정질 합금의 구조적 특징

비정질 합금이란 유리화된 액상을 말하고, 액상의 구조가 유지된 고상이다. 일반적 고체금속은 결정질 재료이다. 간단히 결정은 원자의 규칙적 집합이다. 각각의 원자는 한 자리를 가지고, 그러한 것들은 기하학적 관계에 의해서 정해진다. 그 원자는 정해진 영역 주위에서 열적 진동을 겪는다. 그 결정격자는 넓은 범위의 병진운동의 주기를 가진다. 비교상 액상은 주어진 영역이 일정하지 않은 열적 진동하에 놓여 있는 불규칙한 배열이다. 비정질은 결정이 없는 고체 또는 비정질 고체라고 부른다. 비정질의 원자구조는 액체와 같은 유사한 불규칙을 가진다. 그러므로 비정질 고체의 어느 부분에도 장범위 규칙성은 없다. 비정질상은 회절 시험에서 명확히 나타난다. 그 예로서 X-ray 회절 시험에서 결정질 샘플에서는 명확한 피크를 나타내지만, 비정질은 그러한 피크가 존재하지 않는다.

비정질 합금의 구조적 특징은 비정질 합금만이 가질 수 있는 성질을 만들어 낸다.

그러한 예를 아래와 같이 정리하였다.

- (1) 장거리 질서가 필요없기 때문에 물성상수를 크게 변화 시킬 수 있다.
- (2) 균질하여 결정입계가 없다. 원자배열, 조성상의 결함에 의한 이방성이 없으므로 대면적화, 가공성이 우수, 기계적 강도, 내식성, 특이한 자기적 특성(고투자율)이 있다.
- (3) 구조가 불규칙하므로 전기전도도가 낮다. 그러한 특성을 살린 새로운 구조장치 개발이 기대된다.

비정질 합금은 크게 나누어 절연체, 반도체, 금속 등이 있으며 각각이 독특한 성질을 가지고 있어 비정질의 성질을 명확히 나타내기는 어렵다고 할 수 있다.

2.4 비정질 합금의 형성

현재 많은 종류의 비정질 합금이 개발되고 있으나 어떤 것이라도 비정질합금이 되는 것은 아니며, 어떤 조건을 만족하여야 한다. 가장 중요한 것은 구성원소의 종류와 조성비이다. 일반적으로 비정질 합금은 이러한 조성에 따라 분류한다. 현재 얻어지고 있는 비정질 합금은 크게 3종류로 분류된다.

- (1) 천이금속 - 비금속의 합금으로서 비금속이 20-30at%의 조성의 것.
- (2) 금속 - 금속계 합금으로서 원자반경이 크게 다르거나 또는 공정조성 부근의 것
- (3) 희토류 - 철족계 합금

(1)과 (2)는 주로 용액으로부터의 급속응고법에 의해서 만들어지며, (3)은 스퍼터링 또는 전지빔증착에 의해 만들어지는 자성막이다.

여기서 급속응고에 의한 비정질 형성조건을 생각하여 본다면

- ① 용점으로부터 유리 전이점까지의 온도영역을 임계냉각속도 이상으로 통과한다.
- ② 상온으로 방치하여도 결정화하지 않기 위한 구조안정 인자를 갖고 있다.

의 두가지 조건이 필요하다.

급속냉각에 의한 제조에 있어 ①의 조건에 대하여 공정을 생각할 수 있다. Fig. 2.2에 금속-금속계 비정질 합금의 예로서 Cu-Zr합금의 평형상태도를 나타냈다. 공정형의 합금에서는 공정조성 부근에서는 용점이 상당히 내려가 있기 때문에 용점과 유리 전이점과의 온도차가 작아지고, 이 온도영역을 재빨리 통과할 수 있게 되어 비정질화하기 쉽게 된다. 특히 공정형의 평형상태도에서 깊은 골짜기를 갖는 합금은 용점과 유리 전이점과의 온도차가 특히 작아지게 되어 비정질 형성에 유리하다. 이 그림에서 화살표로 표시된 부분의 조성이 비정질

상을 실현할 수 있다. 이것이 바로 공정형의 합금이다. 그리고 ②에서의 조건을 만족하기 위해 원자반지름이 작은 비금속(B, Si, P)을 첨가하여 원자반지름이 큰 원자 사이에 원자반지름이 작은 원자가 함유하게 되면, 구성원자의 운동을 억제하여 안정상태를 유지할 수 있다.

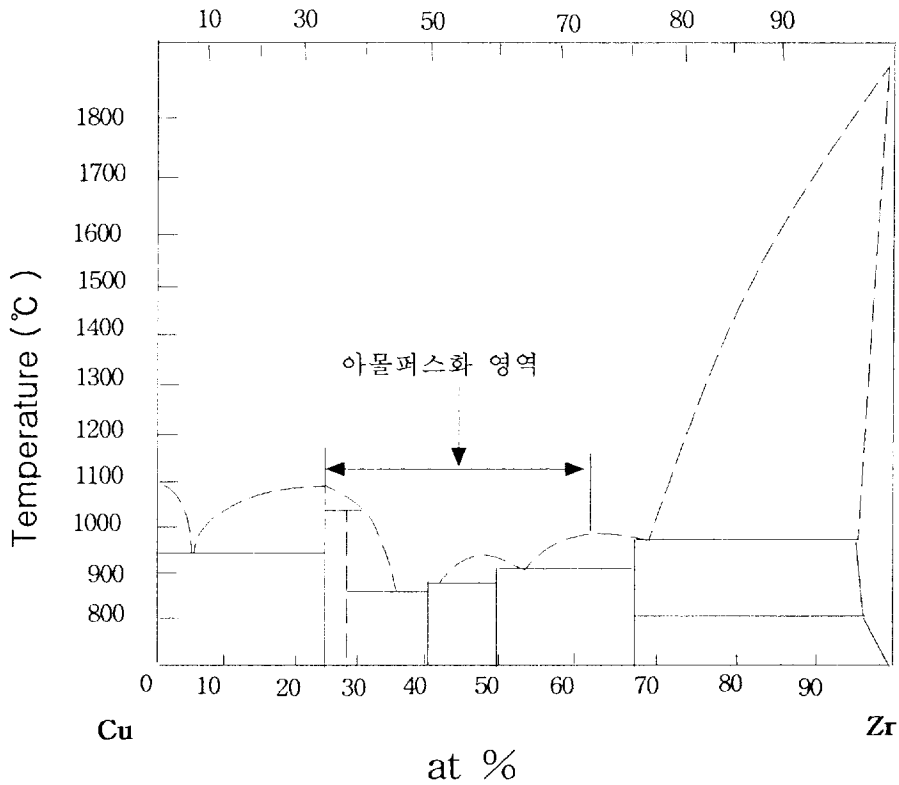


Fig. 2.2 Phase diagram of Cu-Zr

2.4 비정질에서의 유리전이

비정질상의 구조적 특징 외에 가장 중요한 특징은 유리전이이다. 유리 전이는 온도의 변화와 함께 결정에서 액상까지 열적진동의 측정범위에 있어서 다소 갑작스런 반응을 나타내는 현상이다.

Fig. 2.3¹⁰⁾는 비정질 합금의 온도에 따른 전형적인 열용량 곡선을 보여 준다. 열용량의 갑작스런 변화가 일어나는 온도를 유리전이온도(T_g)라고 한다. T_m 과 T_g 의 비를 환산글라스화 온도(reduced glass transition temperature, T_{rg})라고 한다. 유리전이온도 이하에서 결정화하지 않는 재료를 비정질이라 부른다. 유리전이온도 이상, 용융점 이하의 온도에서 결정화하지 않는 액상을 과냉액상이라 한다. 유리전이의 존재의 이용으로 극도로 미세한 결정질과 비정질을 구분할 수 있다. 그러한 유리전이의 중요성 때문에 일부 연구자들은 유리전이를 나타내는 고체를 비정질로 정의하기도 한다.

2.5 비정질 형성능의 이론

급냉응고에 의해 비정질을 제조하기 위해 필수적으로 핵생성과 성장반응을 억제해야한다. 비정질 형성능(Glass-Forming Ability, GFA)의 결정적인 요소인 임계냉각속도(R_c)에 있어서 Fe-, Co-, 그리고 Ni-base에서는 10^4K/s 이상이고, Pt-, Pd-base 비정질 합금에서는 10^2K/s 로 oxide glasses에 비해 상당히 높은 값을 나타내고 있다.¹⁹⁾

최근에 이르러 Fig. 2.4 (a)에서 보여주는 것처럼 0.100K/s 에서 수백 K/sec에 이르는 매우 낮은 임계냉각속도(R_c)를 가지는 다원계 비정질 합금이 개발되고 있다. (b)에서 주목할 것은 가장 낮은 R_c 에서 가장 높은 $t_{\max}$ (비정질 벌크의 최대 두께)를 가진다는 것이다. 또한 새로운

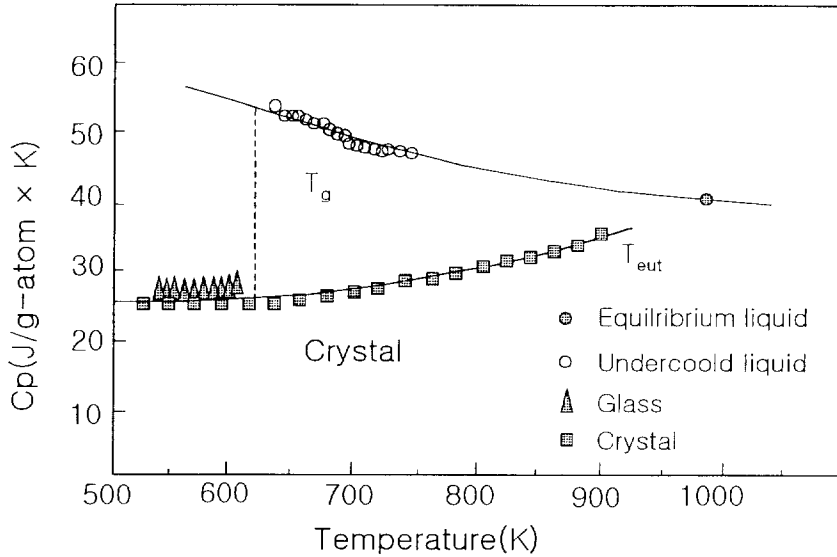


Fig. 2.3 Heat capacity curves of the $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ glass, the corresponding liquid and crystalline solid as a function of temperature

비정질 합금이 $T_{rg}(T_g/T_m)$ 가 모두 0.6 이상이라는 것이다. 더 나아가 새로운 합금이 유리화 온도와 결정화 온도의 차이로서 정의되는 $\Delta T_x(T_x - T_g)$ 의 값이 매우 넓게 나타나고 있다. 그림에서 R_c 와의 경험적 관계로서 ΔT_x , T_{rg} 가 비정질 형성능을 표현할 수 있는 가장 만족스러운 요소라고 할 수 있다.²⁰⁾

Table 2.2에서 벌크 비정질 합금이 주성분으로서 Mg, Zr, Pd, Fe, 또는 Co를 함유한 것으로 나타나 있다. 높은 비정질 형성능을 가지는 합금에 근거하여, 높은 비정질 형성능을 가지기 위한 합금

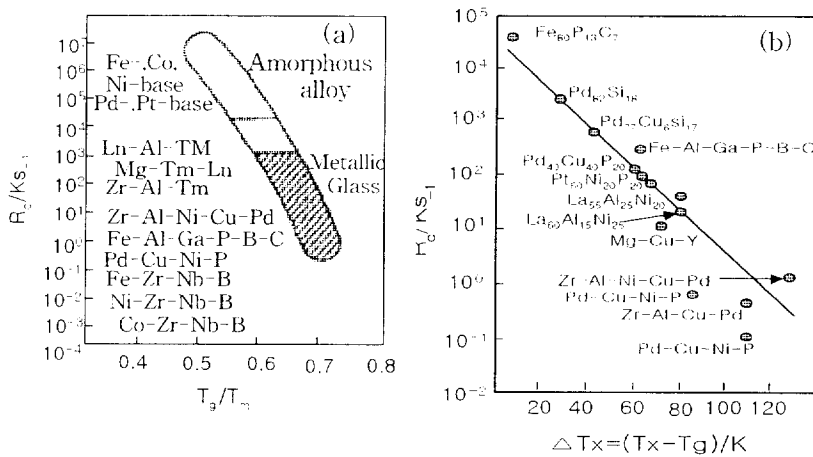


Fig. 2.4 (a) Relationship between the minimum critical cooling rate formation(R_c) and the Maximum sample thickness (T_{max}), (b) Relationship between the minimum critical cooling rate formation and the reduced glass transition temperature(T_g/T_m) or the temperature interval of supercooled liquid region $\Delta T_x(T_x - T_g)$ for new multicomponent amorphous alloy

설계에는 세 가지 경험적 규칙이 있다. ²¹⁻²³⁾

- (1) 세 가지 이상의 다원계 합금
- (2) 주성분 가운데 약 12% 이상의 원자반경비
- (3) 원소들 간의 negative heats

위의 세 가지 규칙의 중요성은 이론뿐만 아니라 여러 많은 실험적 데이터로서 설명될 수 있다. 높은 비정질 형성능은 액상에서 고상으로의 전이에서 낮은 자유에너지 상태에서 얻어질 수 있고, $\Delta G = \Delta H_f - T \Delta S_f$

의 Gibbs 자유에너지에서 ΔG 가 낮은 값을 나타내야 하며 따라서 낮은 ΔH_f 와 높은 ΔS_f 를 가져야 한다. 이러한 원리를 위의 세가지 원칙이 만족하는 것이다. 삼원계 비정질합금에서도 원자크기비의 명확한 차이가 나타난다. Fig. 2.5에서도 네 가지 삼원계 비정질합금이 세 원소간의 원자 크기비가 큰 것, 중간, 작은 것이 명확히 구분되는 차이를 나타내고 있다. 또한 불규칙하고 조밀하게 채워진 삼원계 이상의 비정질의 구조로 인해 같은 합금의 결정질에 비해 미소한 밀도의 변화를 동반한다. 예로서 $Zr_{60}Al_{10}Cu_{30}$ 과 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 합금의 밀도는 6.74과 9.31이지만, 비정질 합금의 경우는 6.72과 9.27이다.²⁴⁾ Table 2.3²⁵⁾에서 결정질에 비해 0.30, 0.54%의 밀도의 차이가 나타났고, 2원계 합금에서 나타나는 2%정도의 밀도 변화에 비하여 상당히 작다. 즉, 합금이 다원계로 되므로 구조가 치밀해져서 결정질과 비정질간의 밀도 차이가 작아지는 것이다. 이러한 밀도의 차이는 비정질 형성능의 직접적인 원인은 아니지만, 그러한 구조적 변화를 반영하는 현상이라고 할 수 있다.

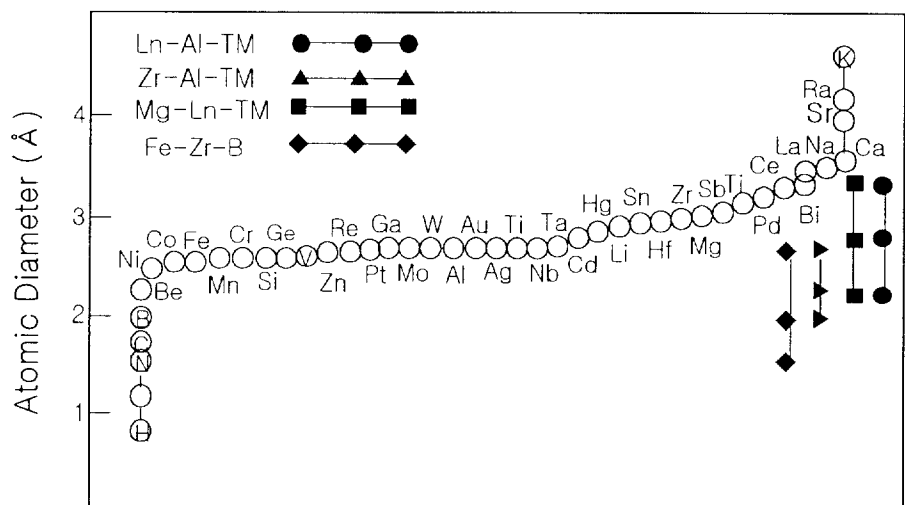


Fig. 2.5 Atomic diameter of the constituent elements of bulk amorphous alloy

Table 2.3 Density of amorphous alloy in as-cast, crystallized state and the difference in density between amorphous and crystallized alloys

Alloy (state)	casting [g/m ³]	crystal [g/m ³]	Δcrystal [%]
	amorphous	crystal	-
Zr ₆₀ Cu ₃₀ Al ₁₀	6.72	6.74	0.30
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅	6.82	6.85	0.44
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	9.27	9.31	0.54

Fig 2.6은 Ln-, Mg-, Zr-, Pd-, Fe-, 그리고 Co-base 시스템의 다원계 합금이 높은 GFA를 얻을 수 있는 이유를 정리하여 나타낸 것이다.

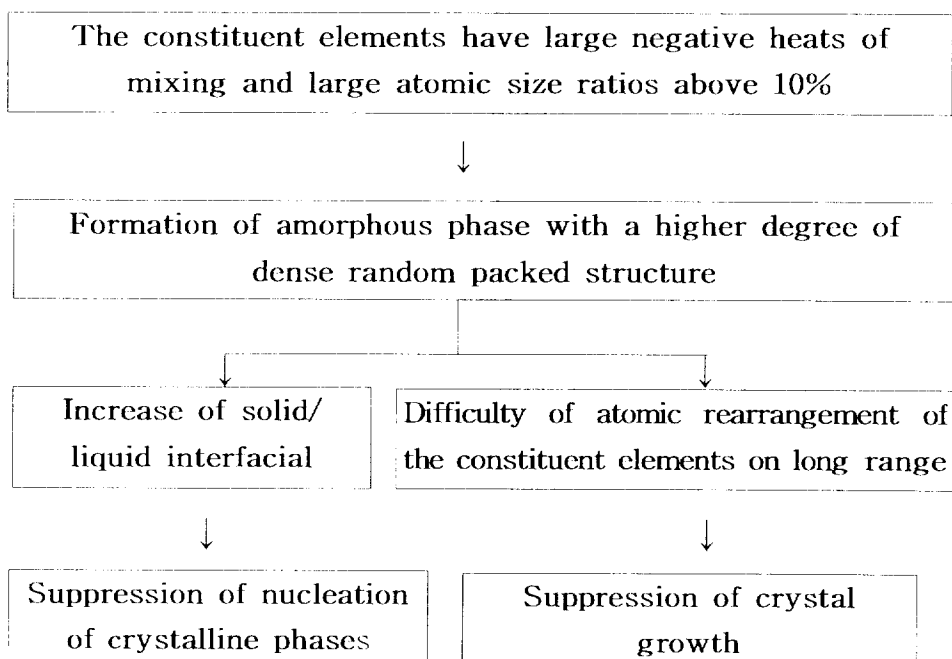


Fig. 2.6 Summary of reason for the achievement of the high glass-forming ability for some ternary alloy system such as Ln-Al-TM, Mg-Ln-TM and Zr-Al-TM, etc.

제 3 장 실험 방법

3.1 모합금의 제조

본 실험에 사용한 시료의 합금계는 Cu-Zr-Ti-Ni-Pd계이며 Zr과 Ti의량을 고정하고 Cu를 Ni과 Pd으로 치환하여 모합금을 설계하였다. Ni은 5~60%까지 그 조성을 설계하였으며 Pd은 Ni조성의 변화에 따른 모재의 비정질 형성능을 충분히 관찰한 후 0~8%까지 치환하여 설계하였다.

모합금의 제조는 99.9% 이상의 고순도의 원소를 사용하였으며, 스폰지상의 Zr과 Ti은 진공 아크로에서 여러번 용해하여 가스빼기하드로서 순도를 높여 사용하였다. 미리 설계된 합금조성에 맞추어 각각의 원소를 평량하여 Fig. 3.1에 나타난 아크 용해로에서 용해하여 모합금을 제조하였다. 이때 모합금의 성분을 균일하게 하기 위하여 5회이상 반복하여 용해하였다. 용해전후의 중량변화가 0.05% 이하로 하였으며 제조된 모합금을 액체급냉용 시료로 사용할 수 있도록 적당히 파쇄하였다. 그리고 이후의 조성을 모두 원자 %(at%)로 나타냈다.

3.2 액체급냉법에 의한 리본의 제조

아크용해로 제조한 모합금은 Fig. 3.2에서 나타내는 단롤형 액체 급냉장치를 이용하여 리본을 제조하였다. 먼저 파쇄된 모합금은 선단에 0.3-0.5mm의 작은 구멍이 뚫린 투명한 석영관에 장입한 후 챔버 내부를 충분한 진공(10^{-5} Torr)을 유지하고 Ar가스를

주입하여 가스분위기로 만들어 고주파 유도가열장치를 이용하여 모 합금을 용해하였다. Table 3.1은 단롤형 액체급냉장치의 실험 조건을 나타낸 것이다.

용해후 Table 3.1과 같은 조건으로 관내의 용탕을 하강시키고, 동시에 석영관 내에 Ar가스를 이용한 일정한 압력을 가함으로서 용탕이 작은 홀을 통해 회전하는 Cu roll 표면에 접촉하고 급냉응고되도록 하였다. 제조된 리본상의 시료는 두께 30-40 μ m, 폭 2-3mm이었다.

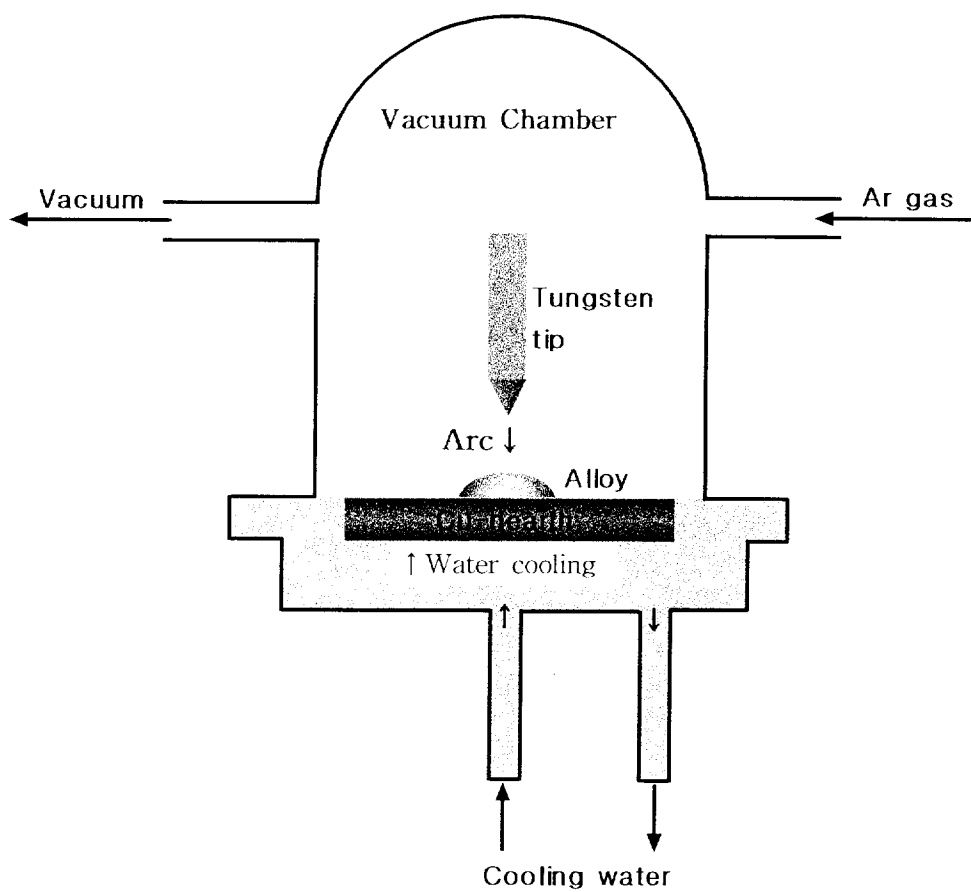


Fig. 3.1 Schematic diagram of vacuum arc melting furnance

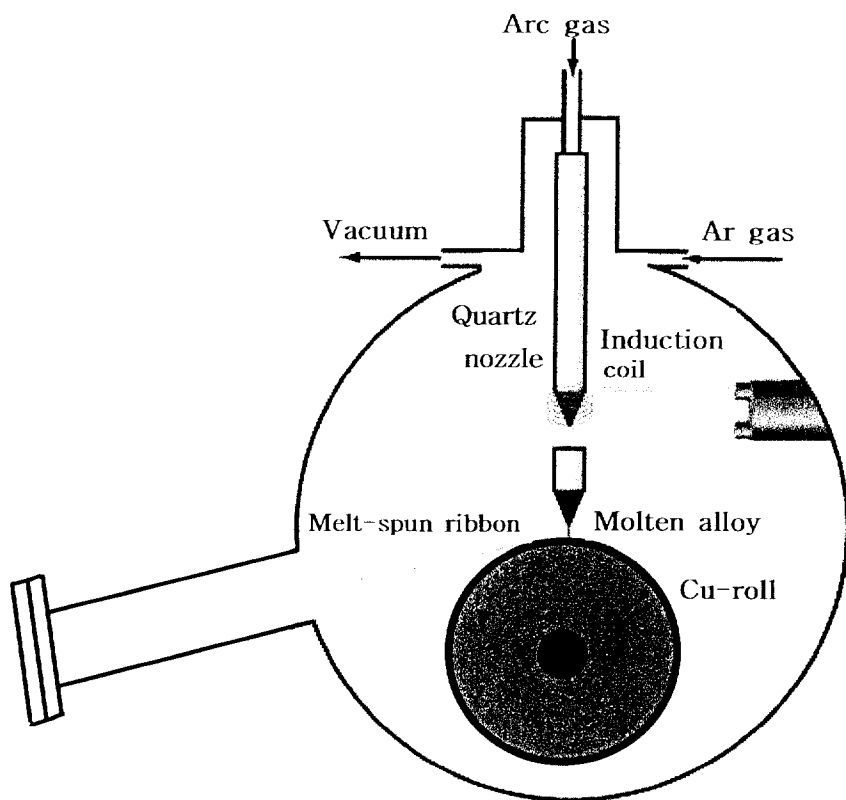


Fig. 3.2 Schematic diagram of the single roll equipment

Table 3.1 Melt spinning condition

Type	single roll
Wheel	250Ømm, pure Cu
Roll speed	4000 ± 50rpm
Nozzle	quartz tube inner dia. 10Ømm×150mm
Atmosphere	99.999% Ar gas
Gap Between Nozzle and Roll	0.34mm
Chamber pressure	0.7-0.9Mpa in Ar atmosphere
Eject gas pressure	≒0.5Mpa
Ribbon	Ribbon Thickness 30~40 μ m Width 2~3mm

3.3 액체급냉에 의한 벌크의 제조

멜트 스피닝으로 제조된 리본시편에 의한 각종 측정결과를 바탕으로 단물형 급냉응고장치에서와 같은 실험장치를 이용하여 물 대신 동제 금형(Copper mold)을 설치하여 금형주조를 하였다. 금형의 형상은 0.5mm- 5mm까지 봉상 및 판상의 다양한 형태로 있으며 본 실험에서는 2mm이하의 봉상 제조용 hole에 모재를 유도 용해하여 분사주입하고 급냉응고하브로서 벌크를 제조하였다. 석영관에 장입되는 모재의 양은 만들어질 벌크의 직경에 따라 다르게 하였다.

3.4 X-선 회절 분석

액체급냉법으로 제조된 리본상과 Cu mold 법으로 제조한 벌크의 상들은 Cu K α 의 X-선 회절 장치(X-Ray Diffraction, XRD)를 이용하여 결정질과 비정질을 판단하였다. 본실험에서는 리본상의 시료를 20mm씩 절단하여 판상의 유리에 틈이 없이 부착시키켜 모두 일정한 조건에서 분석하였다. 벌크상은 직경 1mm 이하의 원형 벌크의 경우 일차적으로 봉상 시편을 절단기를 이용 작은 토막을 낸 다음 유발에서 미세한 분말이 될 때까지 분쇄한 다음 판상의 유리판에 골로루 부착시켜서 측정하였고, 1.5mm 이상의 벌크는 5mm간격으로 절단하여 여러개를 냉간 마운팅한 후 평평한 면이 나타날 때까지 연마하여 깨끗한 표면을 만들어 조사하였다.

3.5 열분석

액체급냉에 의해 제조된 리본 및 벌크의 결정화 온도(T_x)와 융점

(T_m)등의 열적 성질을 측정하기 위하여 시차주사열량분석계(DSC : Differential Scanning Calorimeter)와 시차열분석계(DTA : Differential Thermal Analysis ULVAC TGD3000)를 이용하였다. 결정화 거동을 관찰하기 위하여 Pt pan을 사용하였으며 벌크의 융점 관찰에는 Al_2O_3 pan을 사용하였다. 그리고 시료의 산화 방지를 위해 노내를 Ar가스 분위기로 유지하였다. 시료의 중량은 결정화 거동에 있어서는 리본을 잘게 절단하여 $10 \pm 1mg$ 으로 하고, 승온 속도는 $0.67K/s$ 에서 $800^\circ C$ 까지 측정하였고, 벌크의 융점측정은 중량 $100 \pm 1mg$, 승온속도 $0.33K/s$ 에서 $1300K$ 까지 승온하여 측정하였다.

3.6 경도 시험

경도 시험은 미소경도계(Matsuzawa MXT30)를 이용하였다. 리본 시편을 판상의 유리판에 나란히 굴곡이 없이 부착 시킨후 하중 $50kgf$ 로 측정하였다. 이때 각각의 경도 시편에 대하여 20개소를 측정하였고 최고값과 최소값 및 측정에 오류가 짐작되는 값을 모두 제외한 평균값을 취하였다.

제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1 리본의 제조 및 특성

4.1.1 리본의 제조

미리 평량된 원소들을 아크용해하여 제조된 모재를 Fig. 3.2와 같은 단롤 형 액체 급냉장치(RSP)를 이용하여 물의 회전수 4000rpm, 용탕의 분사 압력을 0.02~0.05Mpa, 지름 10mm의 석영관을 이용하여 폭 2~3mm, 두께 30~40 μ m인 리본을 제조할 수 있었다. 그리고 리본의 폭은 석영관 노즐의 지름으로 조절하였다. Fig. 4.1은 제조한 리본의 외관을 나타낸 것으로 폭이 일정하고 표면에 금속광택을 나타내고 있다.

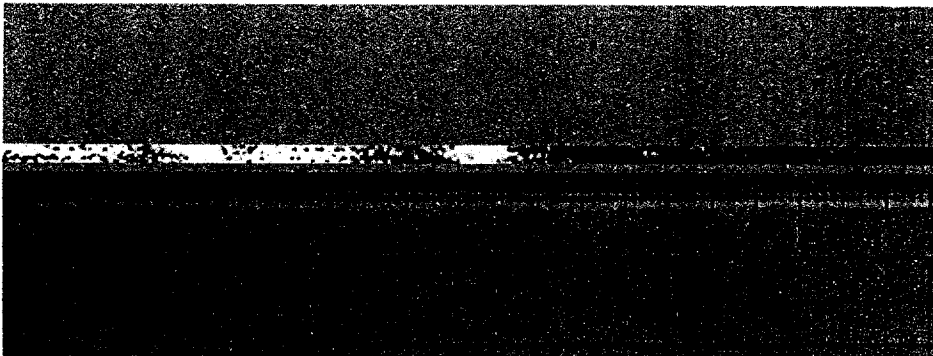


Fig. 4.1 Appearance of ribbon.

4.1.2. 리본의 특성

$\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ 의 조성을 단롤형 액체급냉장치로 제조한 리본에서 Ni함량에 따른 비정질 형성 범위를 Fig. 4.2에서 나타내었다. 그리고 Fig. 4.3에서 Ni을 5, 10, 15 %로 변화 시킬때의 XRD 분석결과를 나타내고 있다. XRD분석 결과에 나타난 모든 회절 곡선의 형태가 회절각(2θ)가 $35^\circ \sim 45^\circ$ 사이에서 비정질상에서 나타나는 폭넓은 하나의 극대를 가지는 회절 형태를 나타냈다. 또한 결정질임을 나타내는 높고 예리한 극대의 어떠한 회절 피크도 나타나지 않았다. 이것으로 그림의 조성이 모두 원자배열이 불규칙한 비정질 합금이라는 것을 알 수 있다.

Fig. 4.4은 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ 합금 리본의 DSC결과를 나타낸 그림이다. 승온속도를 0.67K/s 의 속도로 승온시켜 800K까지 측정하였으며, 그림에서 비정질상에 나타나는 명확한 유리전이 현상을 나타내고 있으며, 또한 유리화 온도(T_g)와 결정화 온도(T_x)를 명확히 구별할 수 있었다. 그림에서 Ni함량이 10%에서 T_g 와 T_x 가 각각 732K와 772.9K로 나타났고, 5% Ni에서 726K와 766K로 나타났다. 그리고 결정 피크의 형상에 있어서 Ni함량이 낮아질수록 결정화 과정이 복잡해지고 있는 것을 볼 수 있었다.

Ni이 Cu-base합금의 비정질 형성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 $\Delta T_x(T_x - T_g)$ 와 $T_{rg}(T_g/T_m)$ 의 요소를 위주로 하여 살펴보았다. ΔT_x 와 T_{rg} 는 비정질 합금에서 비정질 형성능을 나타내는 가장 일반적인 요소이며 그 값이 높은 값을 나타낸다는 것은 비정질 형성능이 우수하다는 것을 의미하는 것이다. 수mm이상의 직경으로 제조된 비정질 벌크의 ΔT_x 와 T_{rg} 는 일반적으로 50K와 0.60이상의 값을 나타내고 있는 것으로 보고되어지고 있다. 그것은 비정질 합금을 이루는 다원합금간에 공정을 이루며 핵생성과 성장이 역제가 쉽게 이루어진다는 것을 의미하는 것이다.

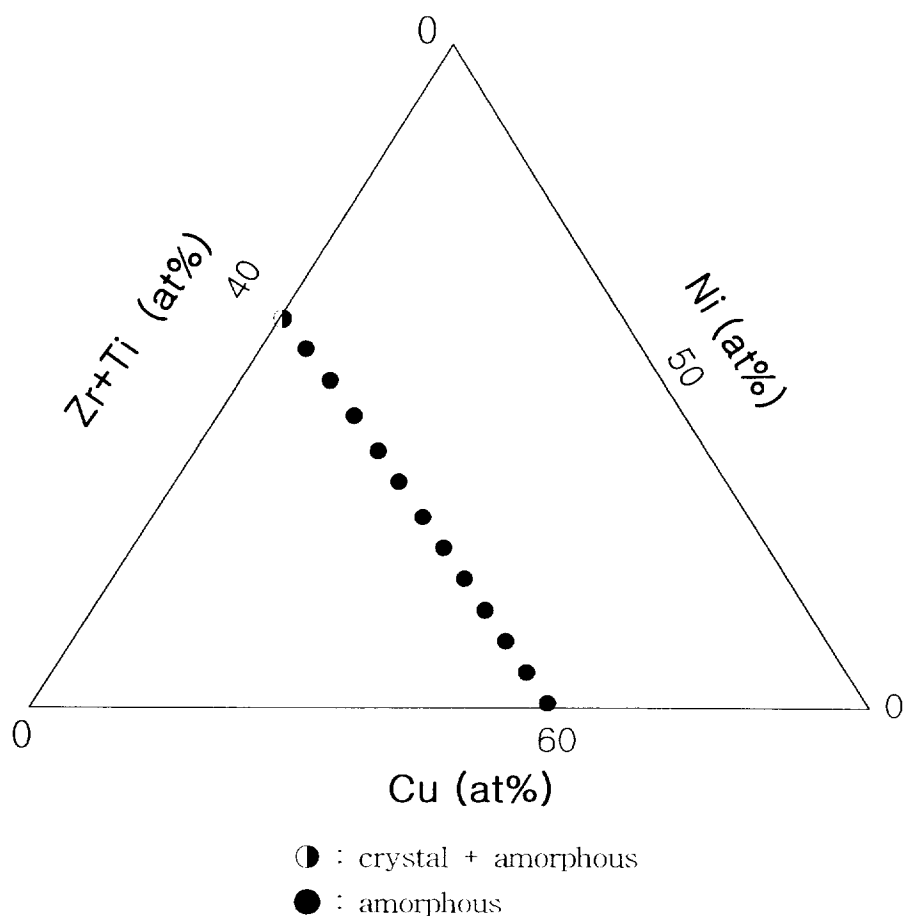


Fig. 4.2 Composition ranges of $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ amorphous alloy as a function of Ni contents. (roll speed=4500rpm)

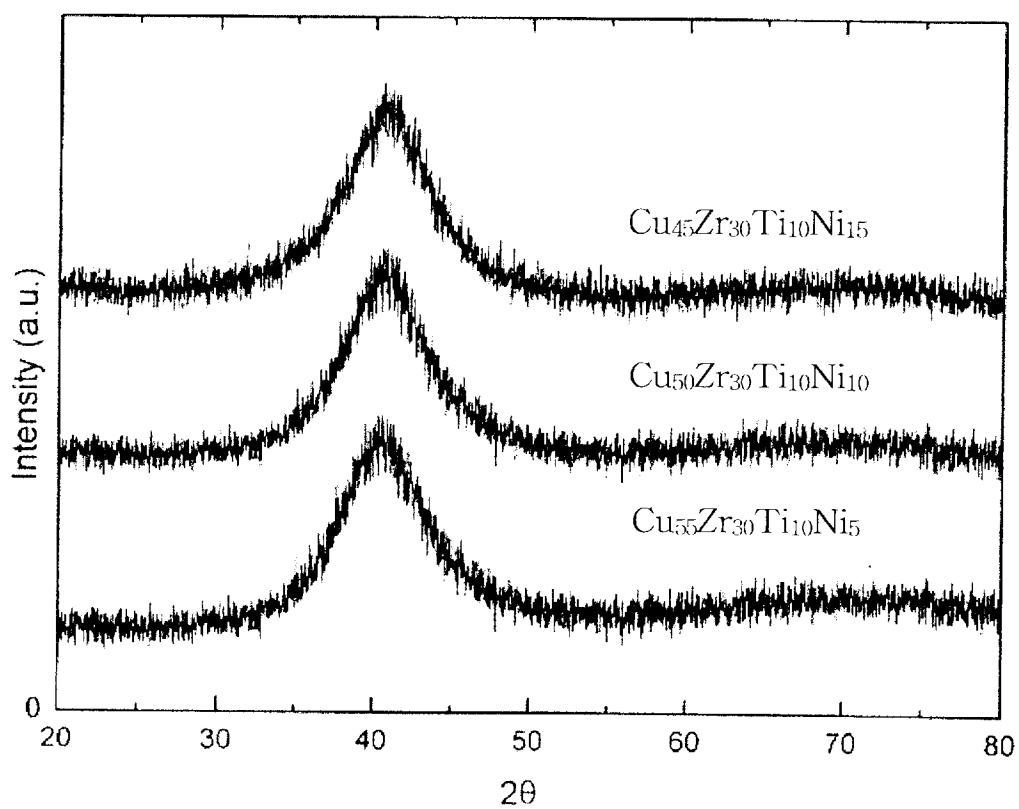


Fig. 4.3 X-ray diffraction patterns of the $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ ($x=5, 10, 15$) ribbon.

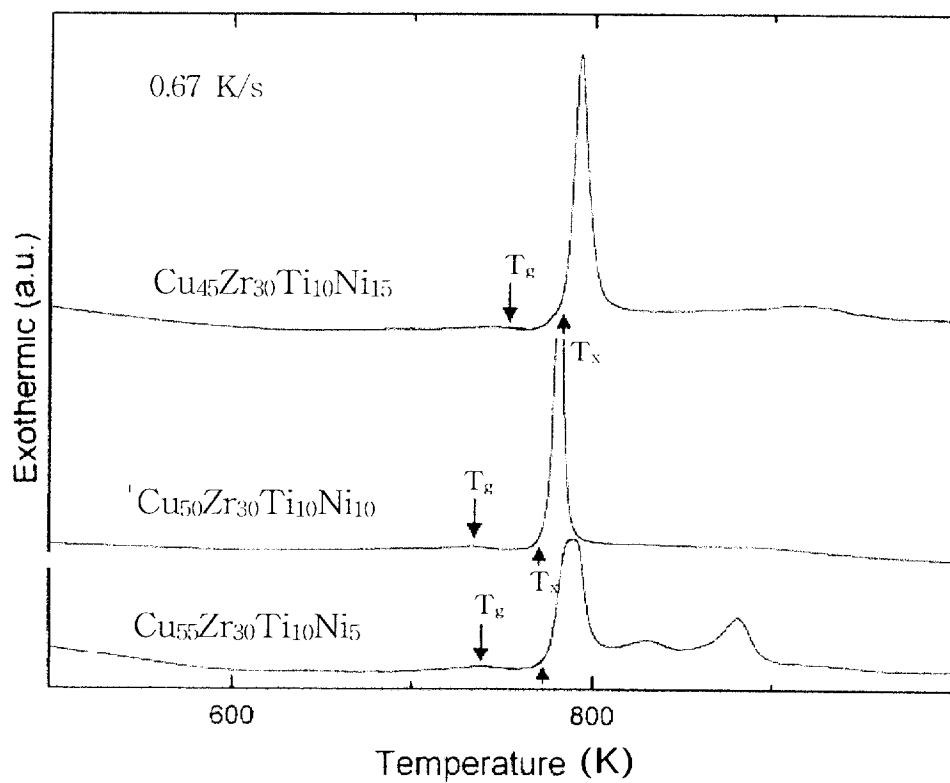


Fig. 4.4 DSC curves of the $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ alloy. ($x=5, 10, 15$)

Fig. 4.5에서 용점(T_m), 결정화 온도(T_x), 유리화 온도(T_g) 등의 열적 성질을 Ni함량에 따라 나타내었다. 그림에서 용점(T_m)은 Ni함량이 증가하면서 점차 증가하는 형태를 나타내고 있다. T_g 와 T_x 는 용점의 증가와 함께 다소 증가하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 4.6에서 Ni량의 변화에 따른 T_{rg} 와 ΔT_x 를 나타내었다. 그림에서 T_{rg} 는 Ni함량의 증가와 함께 약간 감소한 형태를 나타내기는 하지만 큰 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 ΔT_x 는 Ni의 변화에 민감하게 변화하고 있는 것을 볼 수 있다. 여기서 5% Ni에서 ΔT_x 가 가장 큰 값을 나타내고 있으며, 그 값이 40K에 이르는 것을 알 수 있었다. 그리고 T_x 와 T_g 사이의 간격으로 결정되는 ΔT_x 는 Ni함량의 증가와 함께 감소하고 있는 것을 그림에서 확인할 수 있었다.

Fig. 4.7은 $Cu_{60-x}Zr_{30}Ti_{10}Ni_x$ 합금에서 Ni함량에 따른 $\Delta T_m(T_m - T_g)$ 의 변화를 나타낸 그림이다. 이 그림에서는 Ni량이 증가 하면서 ΔT_m 도 증가하고 있다. 즉, 용점과 유리화 온도 사이의 간격이 증가하고 있다는 것이며, 액상에서 더 큰 냉각속도를 가져야만이 비정질이 형성될 수 있다는 것을 의미한다.

Fig. 4.8은 $Cu_{60-x}Zr_{30}Ti_{10}Ni_x$ 합금리본에서 Ni이 40%까지 변화될 때 미소경도의 변화를 측정한 그림이다. 그림에서 Ni이 증가함에 따라 경도가 계속 상승하고 있는 것을 확인할 수 있다. Ni 5%에서 비정질리본의 경도값이 484Hv이며 40% Ni에서는 548Hv로 증가 하였다.

위와 같이 Cu-base합금에서 Ni의 첨가에 따른 비정질 형성능과 열적 성질의 변화에 대한 분석을 통해 $Cu_{75}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5$ 에서 가장 좋은 비정질 형성능을 가진다는 것을 유추할 수 있었고, 그때의 ΔT_x 와 T_{rg} 가 각각 40K, 0.63으로 나타났다.

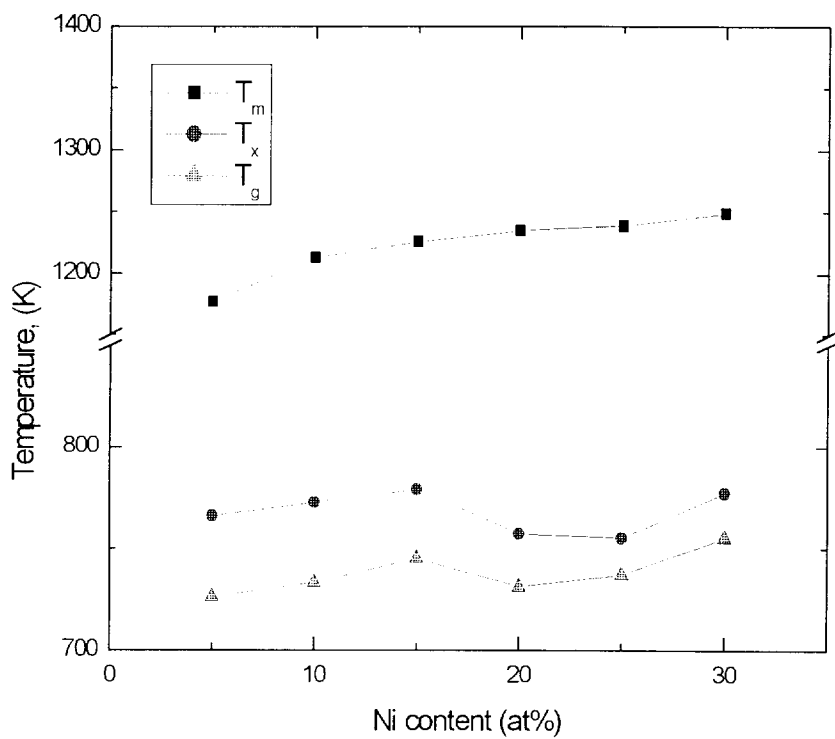


Fig. 4.5 The change of T_g , T_x , T_m with Ni content in the $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ alloy.

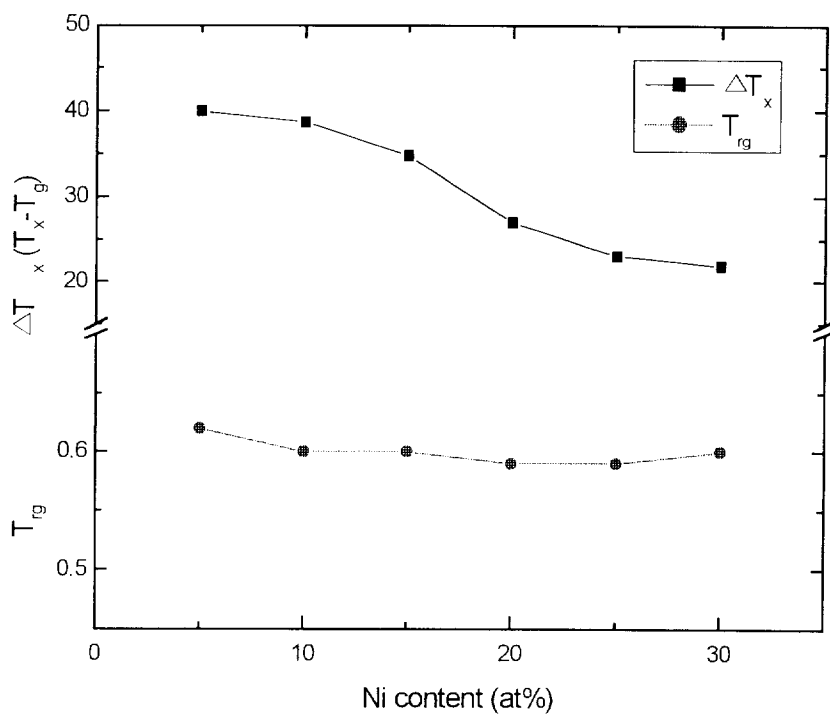


Fig. 4.6 The change of T_{rg} , ΔT_x with the Ni content in the $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ alloy.

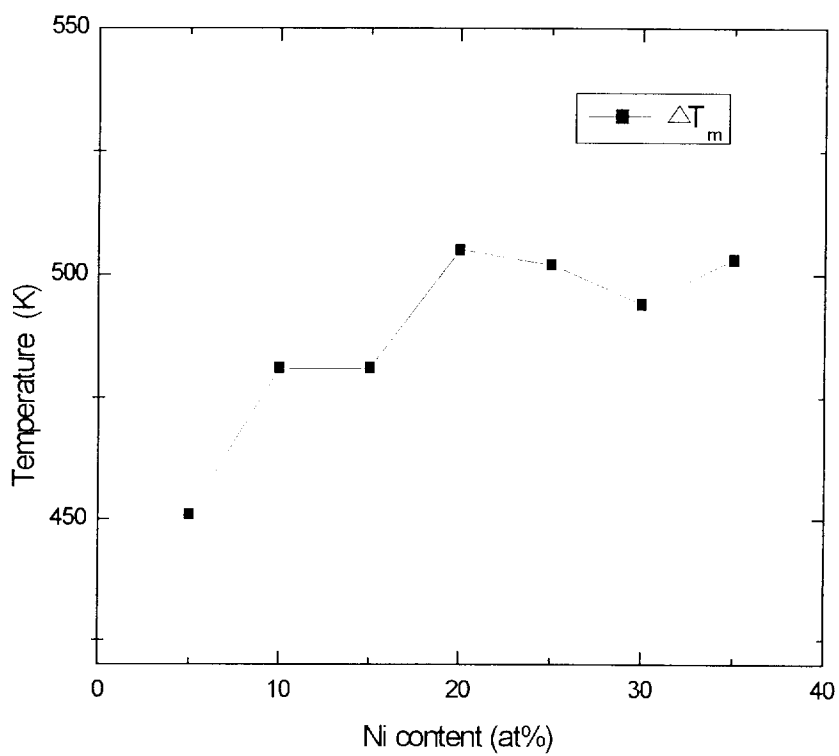


Fig. 4.7 The change of $\Delta T_m(T_m - T_g)$ with Ni content in the $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ alloy.

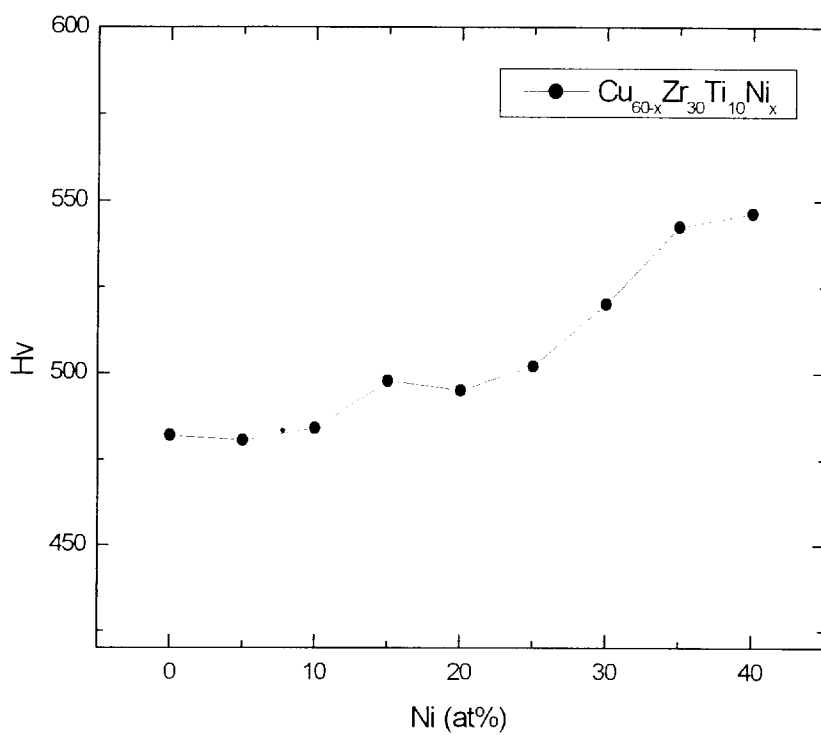


Fig. 4.8 Microvickers hardness of the ribbon with Ni content in the $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ alloy.

그러나 벌크 비정질의 제조에 있어 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ 합금은 ΔT_x 와 T_{rg} 가 만족할 만한 수준에 이르지 못했기 때문에 합금에 또 다른 원소의 첨가를 고려하였다. 즉 위의 합금에 제 5의 원소를 첨가하여 ΔT_x 와 T_{rg} 를 높여서 비정질 형성능을 향상시키는 것이다. 여기서 합금원소의 수가 증가함에 따라 금속간화합물과 중간상과 같은 재료를 취약하게 만드는 조직을 만들기 쉽게 된다. 그러나 비정질 형성에 있어서는 합금수의 증가로 비정질 형성능을 향상시키는 현상이 일어난다. 그래서 결정화한 재료의 연성과 인성의 저하를 막기 위해서는 되도록 적은 수의 원소를 쓰는 것이 바람직하나 비정질 형성에 있어서는 합금수가 많아질수록 비정질 형성이 유리하게 된다. 원소의 수가 많아지면 비정질 형성이 유리한 이유는 여러 크기의 다양한 원자가 합금되므로 불규칙하고 복잡한 밀도있는 내부구조를 이루게 되며 그로 인해 액상에서 고상으로의 변화시 급격히 점성이 증가하며 원자의 확산이 느려지기 때문이다. 그리고 열역학적으로 액상에서 결정상으로의 자유에너지 ΔG 가 낮을 때 비정질 형성능을 높일 수 있다고 알려져 있다. Gibbs free energy $\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f$ 의 식에서 낮은 ΔG 는 낮은 ΔH_f 와 높은 ΔS_f 를 가질 때 얻어진다. 여기서 ΔH_f 와 ΔS_f 는 기체의 엔탈피와 기체의 엔트로피를 나타내는 것이다.²⁶⁾ ΔS_f 값은 미세구조의 결정상의 수에 비례하기 때문에 원소의 수가 많아질수록 커진다. 그리고 등온에서 자유에너지는 액상과 고상의 표면에너지가 높고 높은 유리전이 온도와 낮은 엔탈피에 의한 낮은 화학 퍼텐셜(chemical potential)의 경우에도 감소하게 된다. 그래서 ΔG 의 값이 감소하게 되어 비정질 형성능을 향상시킬 수 있는 것이다. 그러나 합금조성을 설계함에 있어서 모든 합금이 비정질을 형성하는 것이 아니므로 원자크기비와 상태도 상의 공정반응, 그리고 전기음성도와 같은 실험적 규칙성에 맞도록 조성을 설계하여야 한다.

본 실험에서는 비정질 형성능의 여러 결과를 토대로 Pd를 사용하였다. $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ 의 합금 조성에 Ni변화에 따라 Pd를 2, 4, 6, 8%로 첨가하여 아크용해하여 모합금을 제조하였다. 그리고, Table 3.1과 같은 조건과 Fig. 2.3와 같은 단롤 급냉응고 장치를 이용하여 폭 2~3mm의 리본을 제조하였다.

Fig. 4.9은 $\text{Cu}_{60-x-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x\text{Pd}_y$ 합금조성에서 Ni과 Pd을 변화시킬 때 비정질 형성영역을 나타낸 그림이다. 그림에서 Ni이 45% 이상에서 Pd의 양에 관계없이 결정상이 나오는 것을 알 수 있다.

Fig. 4.10는 5% Ni일 때 Pd의량을 변화시켰을 때 합금 리본의 XRD회절 형상을 나타낸 그림이다. Pd이 2, 4, 6, 8%인 그래프에서 결정질임을 나타내는 어떠한 회절 피크도 나타나지 않고 있다. 그리고 회절각 2θ 가 $35^\circ \sim 45^\circ$ 에 걸쳐 비정질상의 전형적인 형태인 하나의 폭넓은 극대를 보여 주고 있다.

Fig. 4.11과 Fig. 4.12는 Ni이 10%일 때와 15%일 때 Pd함량에 따른 XRD회절 형태를 나타내고 있다. 그림에서 모든 조성에서 결정질임을 나타내는 어떠한 회절 피크가 나타나지 않고 비정질상의 전형적인 회절 패턴을 보여주고 있다

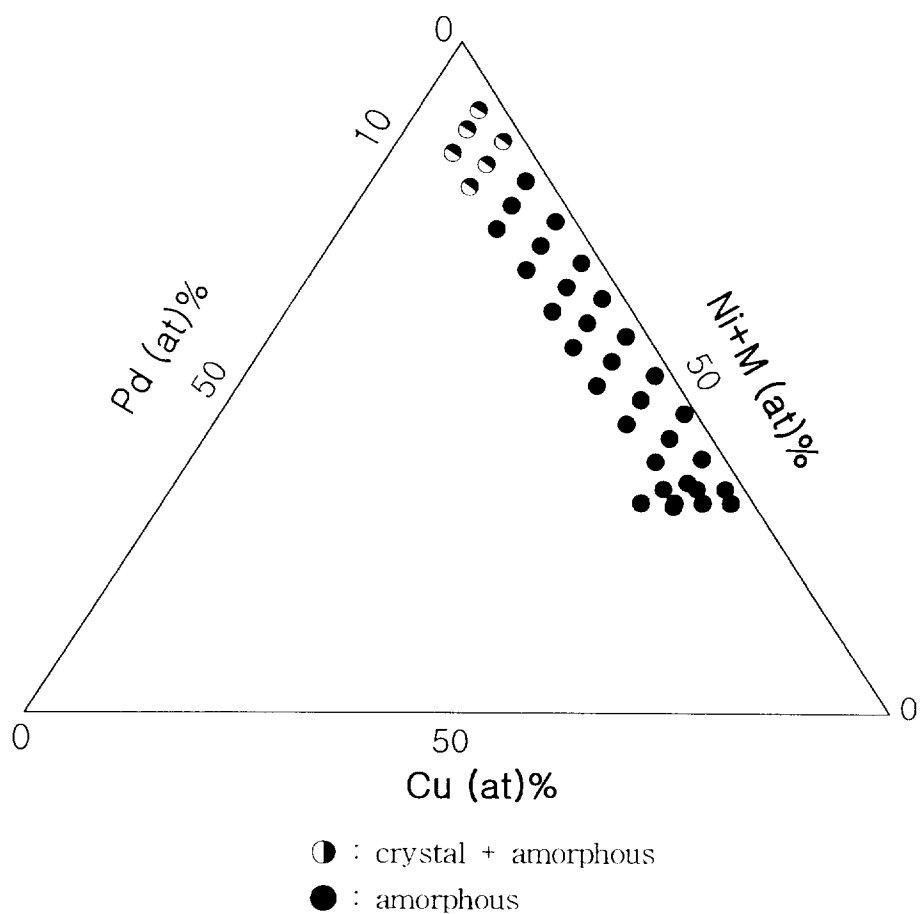


Fig. 4.9 Composition range of $\text{Cu}_{60-x-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x\text{Pd}_y$ amorphous alloy a function of Ni and Pd content (M=Zr + Ti, roll speed= 4500 ± 50 rpm)

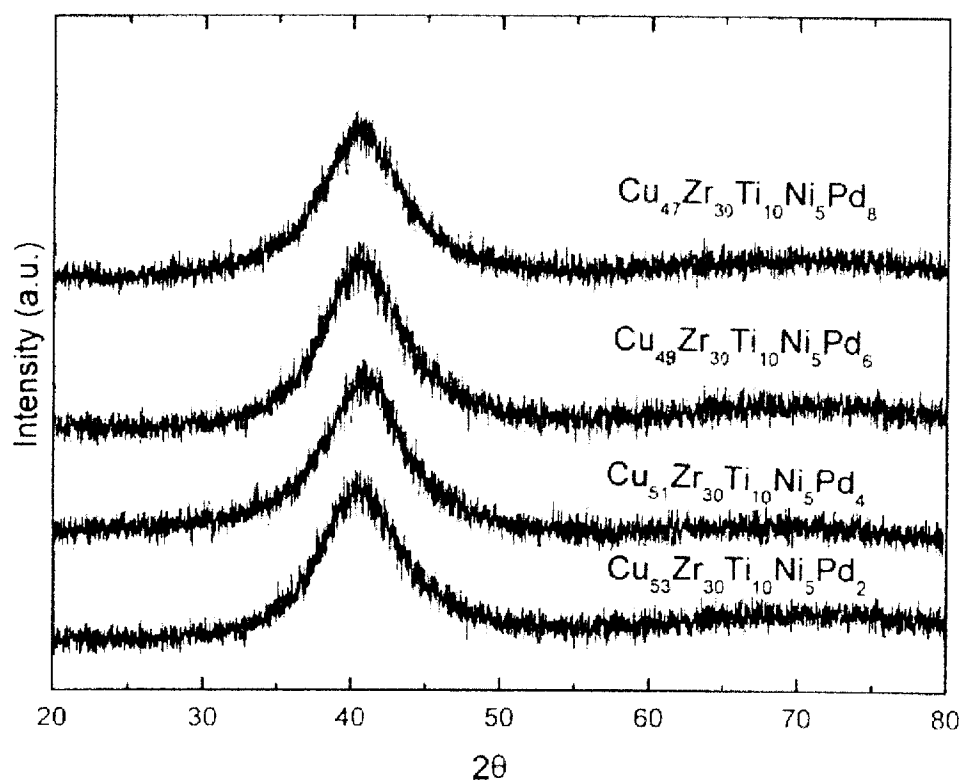


Fig. 4.10 X-ray diffraction patterns of the $\text{Cu}_{55-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_y$ ribbon alloy. ($y=2, 4, 6, 8$)

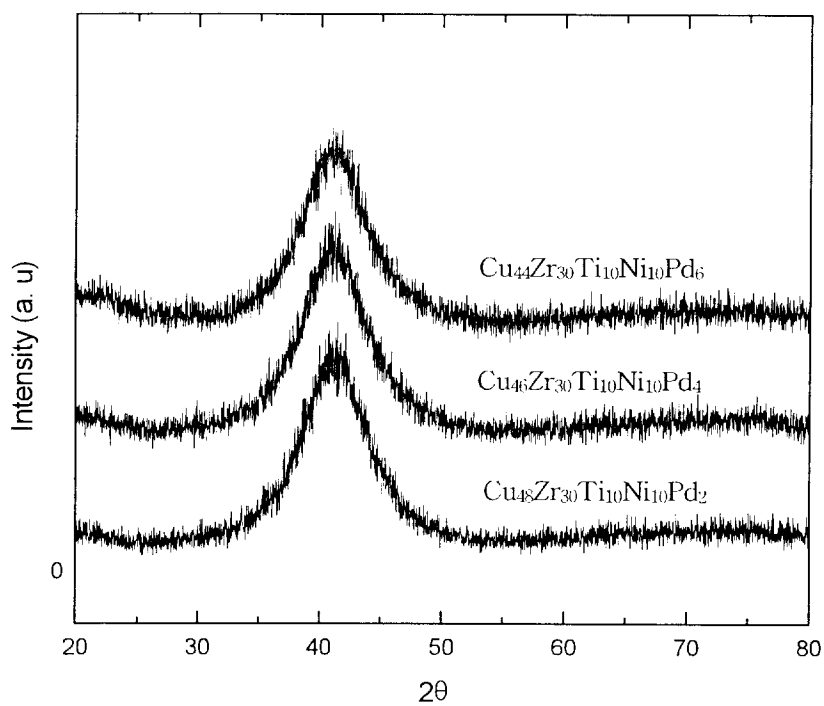


Fig. 4.11 X-ray patterns of $\text{Cu}_{50-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_y$ ribbon alloy. ($y=2, 4, 6$)

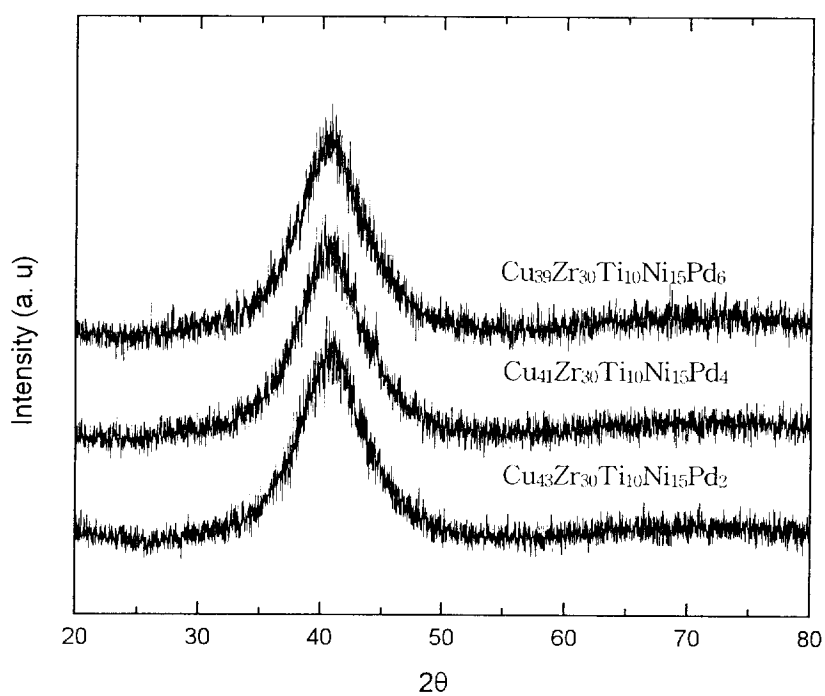


Fig. 4.12 X-ray patterns of the $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_y$ ($y=2, 4, 6$) ribbon alloy.

Fig. 4.13은 5% Ni일때의 DSC열분석 곡선을 보여주고 있다. 그림에서 모두 결정화 과정이 복잡하게 나타나고 있다. 그리고 비정질상의 전형적인 현상으로 결정화 전의 흡열반응에 의한 T_g 와 T_x 의 유리전이 과정이 명확히 관찰되고 있다.

Fig. 4.14와 Fig. 4.15는 Ni이 10%일 때와 15%일 때 Pd함량에 따른 DSC곡선의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 Ni량이 증가할수록 ΔT_x 인 흡열구간이 줄어들고 명확하지 않게 되는 것을 알 수 있었다. 그러나 Pd함량이 증가하면서 흡열구간이 명확하고 길어지는 현상을 볼 수 있었다. 여기서 $\text{Cu}_{44}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_6$ 의 T_g 와 T_x 는 각각 722K, 775.3K로 나타났으며, $\text{Cu}_{39}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_6$ 에서는 각각 730.7K와 770.6K로 나타났다.

Fig. 4.16에서는 T_g , T_x , T_m 의 열분석 결과를 도식적으로 나타내었고, Fig. 4.17에서는 $\text{Cu}_{55-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_y$ 합금에서 비정질 형성능을 판단할 수 있는 $\Delta T_x(T_x - T_g)$ 와 $T_{rg}(T_m/T_g)$ 를 조성에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 T_{rg} 가 Pd의 량에 따라 큰 변화를 나타내지 않으나, ΔT_x 의 Pd의 량에 따른 변화는 비교적 명확히 나타나고 있다. 여기서 ΔT_x 값이 2% Pd에서 42.5K이고, 6% Pd에서 가장 큰 값을 나타내며 그 값이 57K에 이르는 것으로 측정되었다. 그러나 Pd함량이 8%로 증가하면서 그 값이 50K로 감소하는 단계로 들어서게 된다. 앞에서의 Pd이 첨가되지 않은 조성에 비하여 ΔT_x 가 크게 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 T_{rg} 도 0.63에 이르는 높은 값을 나타내고 있다. 5% Ni의 실험한 모든 조성에서 Pd이 들어가지 않은 조성보다 높은 ΔT_x 를 나타내었다.

$\text{Cu}_{60-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_y$ 합금에서 Pd이 비정질 형성능을 향상시킨다는 것을 앞의 열분석 결과를 통해서 알 수 있었고 $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_6$ 의 조성일 때 가장 높은 비정질 형성능을 가진다는 것을 유추할 수 있었다.

Fig. 4.18에서 $\text{Cu}_{60-x-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x\text{Pd}_y$ 합금리본에서 Ni이 5, 10, 15%일 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_2$ 때 Pd변화에 따른 미소경도의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 Ni함량에 관계없이 Pd함량이 증가함에 따라 경도가 일률적으로 감소하고 있음을 그림에서 볼 수 있다. Ni이 5%일 때 2% Pd에서 473HV이고 6% Pd에서 432HV로 감소하였다.

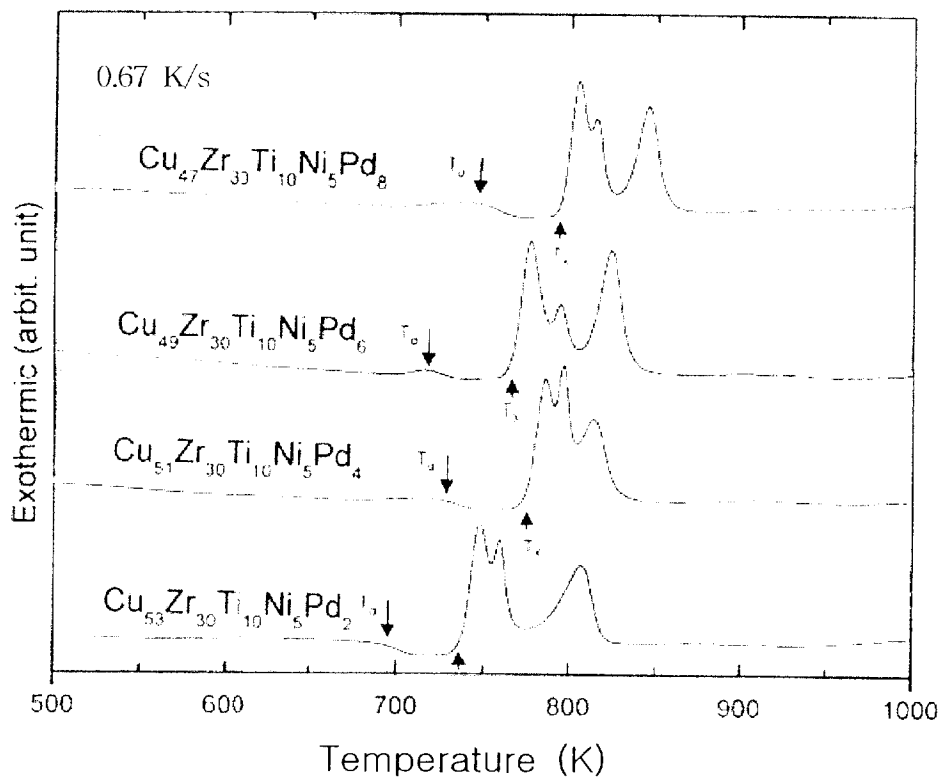


Fig. 4.13 DSC curves of the $\text{Cu}_{55-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_y$ amorphous alloy ribbon. ($y=2, 4, 6, 8$)

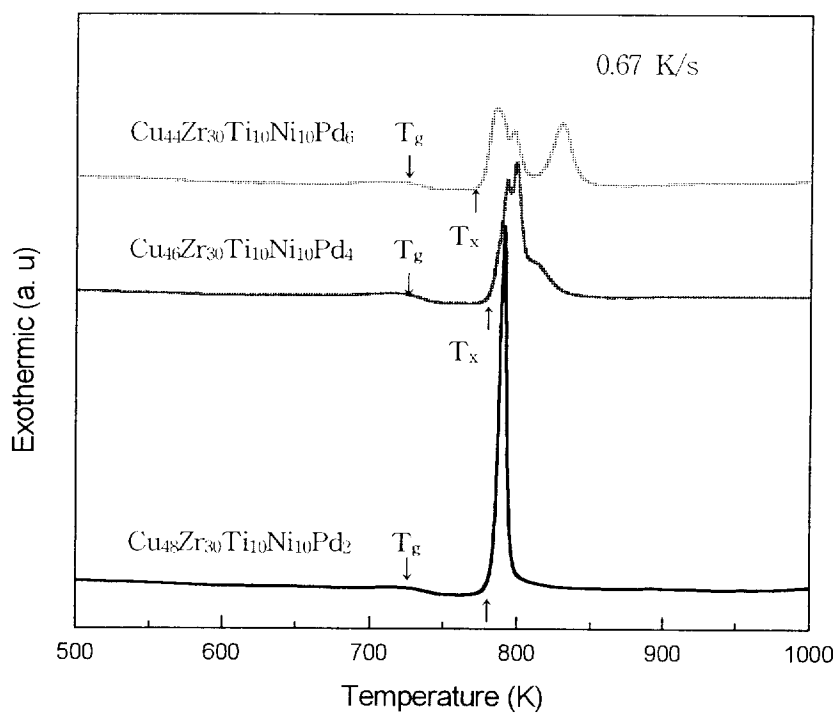


Fig. 4.14 DSC curves of $\text{Cu}_{50-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_y$ amorphous alloy. ($y=2, 4, 6$)

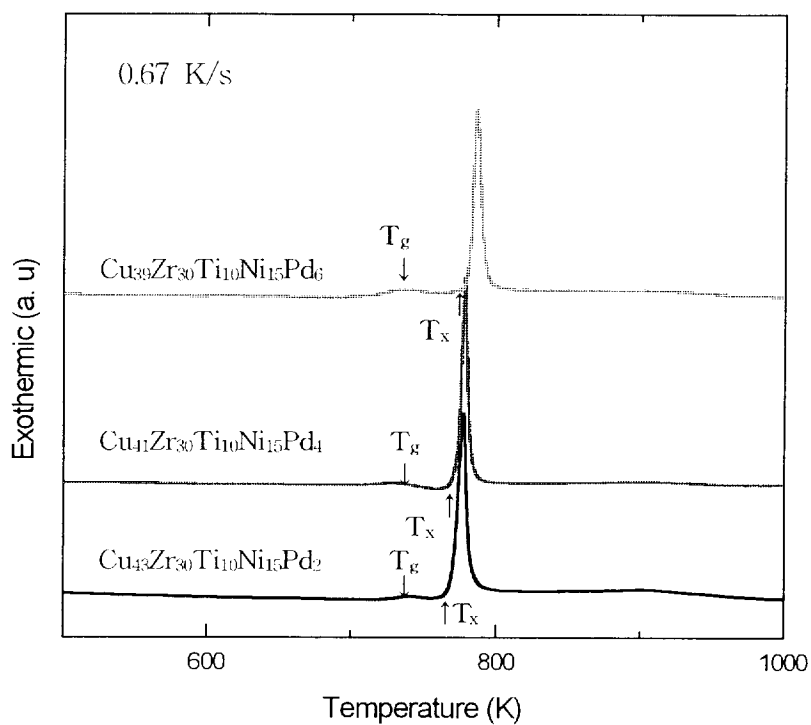


Fig. 4.15 DSC curves of the $\text{Cu}_{45-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_y$ amorphous alloy. ($y=2, 4, 6$)

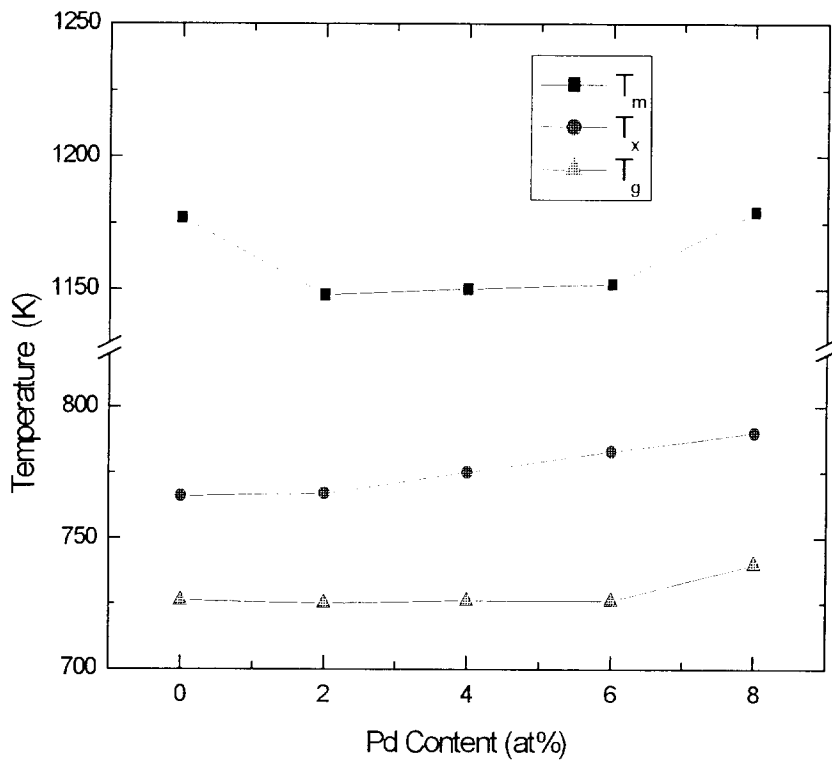


Fig. 4.16 The change of T_g , T_x and T_m with Pd content in the $\text{Cu}_{55-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_y$ alloy ribbon. ($y=0, 2, 4, 6, 8$)

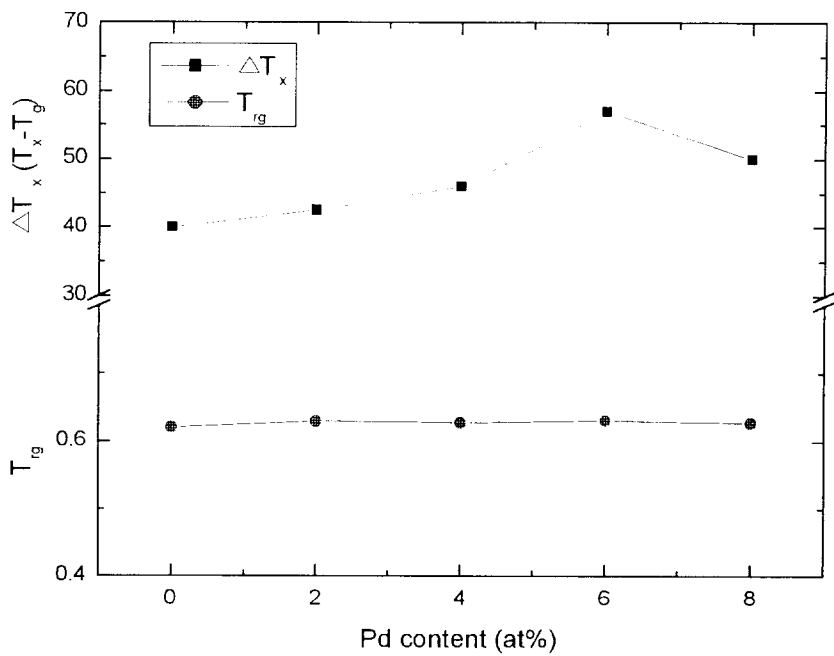


Fig. 4.17 The change of T_{rg} , ΔT_x with the Pd content in the $\text{Cu}_{55-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_y$ alloy ribbon. ($y=0, 2, 4, 6, 8$)

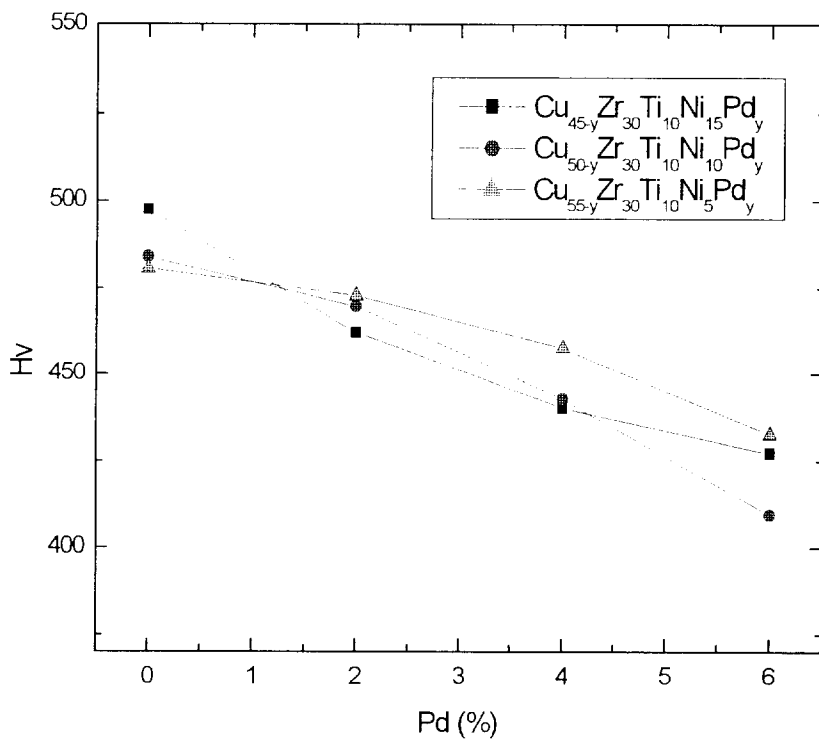


Fig. 4.18 Microvickers hardness of the $\text{Cu}_{60-x-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x\text{Pd}_y$ alloy ribbon with Ni and Pd content. ($x=5, 10, 15$. $y=2, 4, 6$)

4.2 Cu-mold에 의한 벌크의 제조

4.2.1 벌크의 제조

$\text{Cu}_{60-x-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x\text{Pd}_y$ 합금의 리본을 제조하여 비정질 형성능과 그 특성을 조사한 후 copper 주형을 이용하여 벌크를 제조하였다.

벌크의 제조는 리본제조에서와 같이 Ar분위기에 각각의 조성으로 제조된 모재를 석영관 속에 장입하고 유도 용해장치를 이용하여 용해한 후 Ar가스를 이용, 석영관 속의 액상금속을 금형에 분사주입하여 봉상의 벌크를 제조하였다. 본 실험에서 사용한 금형의 형상은 봉상을 제조할 수 있는 0.5~3mm, 2~5mm의 금형을 사용하였다. 분사 압력은 0.1MPa로 하였다.

Fig. 4.19에서 제조한 봉상벌크의 형상을 나타내었다.

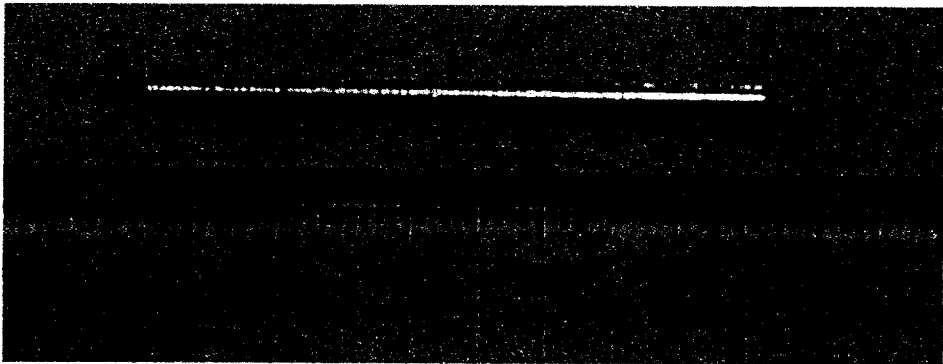


Fig. 4.19 Appearance of bulk of $\text{Cu}_{60-x-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x\text{Pd}_y$ alloy.

그림에서 합금 벌크는 길이 45mm, 직경 1.5mm의 원형 실린더 형태를 가지며 좋은 금속 광택을 지니고 있다. 그러한 광택이 결정화 또는 gas를 포함한 공공에 의한 것인지는 분명하지 않다. 그리고 벌크는 취약한 성질을 지니는 것과 강한 인성을 지니는 것이 명확히 드러난다. 그것은 결정상과 비정질상의 특성의 차이에 의한 것이다.

4.2.2 벌크의 XRD분석

그렇게 제조된 벌크의 XRD회절 형상을 Fig. 4.20에서 나타내었다. 그림의 조성은 5% Ni조성을 기준으로 하였으며 Pd의 함량에 따라 비정질 벌크의 최대 두께가 달라지는 것을 확인 할 수 있었다. 그림에서(a)는 5% Ni일 때 8% Pd에서 1mm의 벌크를 나타낸 것이고 전영역에 걸쳐 결정화를 나타내는 회절 피크가 나타나지 않는 비정질 상을 나타내고 있다. (b)와 (c)는 6% Pd에서 1mm와 1.5mm의 두께로 주조된 벌크의 XRD형상으로서 전영역에 걸쳐 결정질을 나타내는 회절 피크가 없는 비정질 벌크를 제조할 수 있었다. (d)는 2mm직경의 6% Pd합금으로서 결정화를 나타내는 회절 피크가 나타나고 있다. (e)와 (f)는 2%와 4% Pd일 때 1mm직경일 때의 회절형상으로서 모두 결정화 현상을 나타내고 있다. 제조된 벌크는 6% Pd에서 1.5mm, 8% Pd에서 1mm의 두께로 전영역에 걸친 비정질을 제조 할 수 있었다.

여기서 앞에서 조사한 각 조성의 ΔT_x 크기와 비정질 벌크의 두께가 대비가 이루어지고 있음을 알 수 있었고, 이것으로 ΔT_x 가 Cu-base합금에서 비정질 형성능을 나타낼 수 있는 가장 중요한 요소라는 것을 알 수 있었다.

4.3 $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_6$ 합금의 열적 특성

제조된 비정질 리본과 벌크 가운데 가장 좋은 비정질 형성능을 나타낸 합금은 $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_6$ 으로 나타났다. 이 합금의 T_g 와 T_x 는 각각 726K, 783K이며 ΔT_x 는 57K이르는 높은 값을 나타내었으며, T_{fg} 는 0.63으로 나타났다.

이 합금이 실제적인 열적 안정성의 범위를 알아보기 위해 결정화 온도(T_x)전후의 온도에서 열처리를 하여 실제적으로 일어나는 그 결정화 거동을 알아 보았다.

Fig. 4.21는 $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_6$ 합금을 각 온도에서 일정시간 열처리 한 후 XRD 회절 분석을 한 그림이다. (a)는 500K에서 한시간 동안 어닐링한 것으로 결정화에 어떠한 반응도 일어나지 않고 있다. (b)는 유리화 온도(726K)와 결정화 온도(783K) 사이의 온도인 740K에서 한시간 동안 어닐링하였으나 결정화 거동이 일어나지 않는 것을 관찰 할 수 있었다. 그러나 T_x 보다 약간 높은 온도인 800K에서 열처리하였을 때는 일부에서 결정화가 일어났음을 나타내는 회절 피크가 나타나기 시작한다. 재료의 성질도 급격히 취화하는 현상을 나타냈다. (d)는 860K에서 어닐링한 회절 형상으로서 전 영역에 걸쳐 결정화가 일어난 모습을 볼 수 있다. 이 합금은 결정화 온도인 783K이하의 온도에서 비정질로서 존재하나 결정화 온도이상의 온도에서는 결정화가 일어나고 비정질상에서 나타내었던 탄성과 인성을 잃고 급격히 취화하는 현상을 나타내었다.

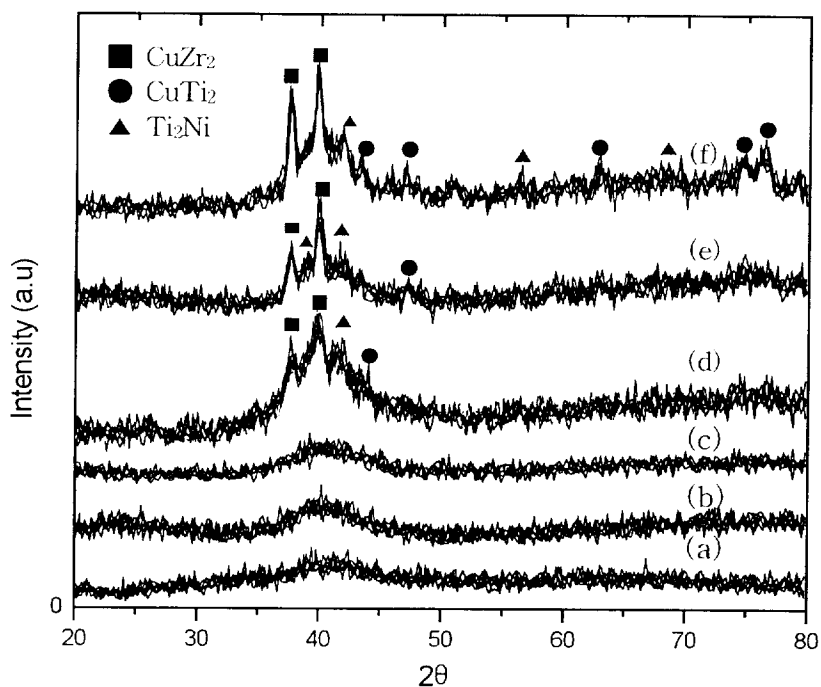


Fig. 4.20 XRD patterns of the $\text{Cu}_{55-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_y$ cast bulk alloy ($y=2, 4, 6, 8$)

- (a) $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_8$ 1mm bulk
- (b) $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_6$ 1mm bulk
- (c) $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_6$ 1.5mm bulk
- (d) $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_4$ 1mm bulk
- (e) $\text{Cu}_{53}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_2$ 1mm bulk
- (f) $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_2$ 2mm bulk

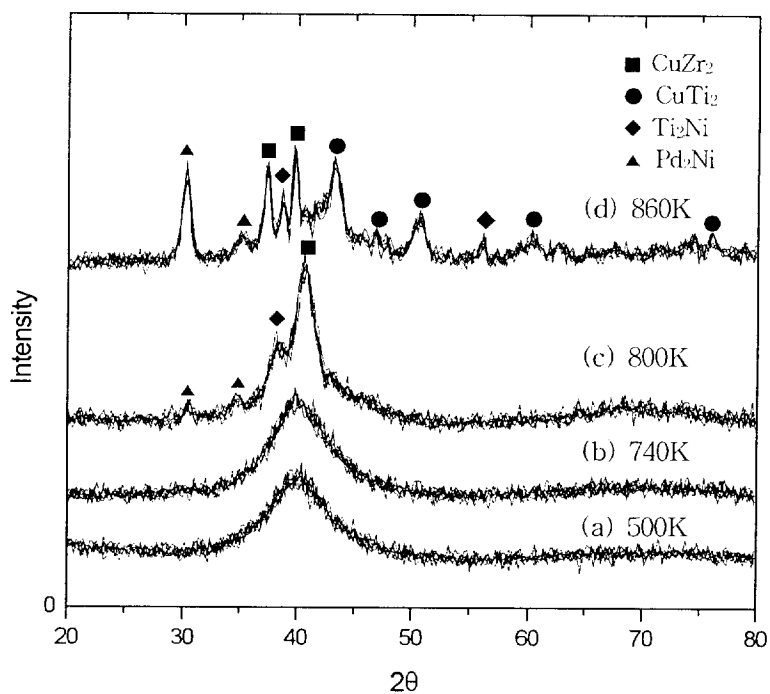


Fig. 4.21 XRD patterns of the $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_6$ alloy annealed at different temperature for one hour. (a) 500K, (b) 740K, (c) 800K, (d) 860K

제 5 장 . 결 론

1. 단롤형 액체 급냉 장치를 이용하여 2~3mm, 두께 약 30~40 μ m의 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ 과 $\text{Cu}_{60-x-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x\text{Pd}_y$ 합금의 비정질 리본을 제조 할 수 있었다.
2. $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ 합금에서 Ni함량이 증가함에 따라 $\Delta T_x(T_x - T_g)$ 가 감소하였으며, $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5$ 에서 40K로 가장 높게 나타났다.
3. $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ 합금 리본에서 Ni을 30%까지 증가 시켜서 미소 경도를 측정하였을 때 Ni이 증가함에 따라 경도가 증가하였다. 경도값은 5% Ni에서 484Hv이며 40% Ni에서 548Hv로 나타났다. $\text{Cu}_{60-x-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x\text{Pd}_y$ 합금리본에서는 경도 Ni량에 관계없이 Pd이 증가하면서 합금리본의 경도가 감소하였다.
4. $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$ 합금에 Pd을 첨가한 경우 $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_6$ 합금에서 가장 좋은 비정질 형성능을 나타내었고 ΔT_x 가 57K에 이르고 T_{rg} 가 0.63으로 높은 값을 나타냈다.
6. Copper금형을 이용하여 제조한 봉상의 $\text{Cu}_{60-x-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x\text{Pd}_y$ 합금의 비정질벌크는 $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_6$ 에서 1.5mm, $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_8$ 에서 1mm의 전 영역에 걸쳐 비정질 벌크를 제조 되었다.
7. $\text{Cu}_{60-x-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x\text{Pd}_x$ 합금에 있어서 비정질 형성능의 평가에서 ΔT_x 와 T_{rg} 의 요소를 사용하였으며, 본 실험에서 ΔT_x 가 제조된 비정질 벌크의 직경에 직접적인 관련이 있음을 확인 할 수 있었다. 그러나, T_{rg} 의 경우는 조성에 따른 변화가 뚜렷하지 않았다.

참고 문헌

- 1) 桑野幸徳 : アモルファス 不可思議な非晶質物質 日本國 講談社 (1978)
- 2) M. Naka and T. Masumoto : J.de Rhys. No 8, 1980, C8 - 839
- 3) A. Inoue, K. Ohtera, A. P. Tsai and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L479
- 4) Y. H. Kim, A. Inoue and T. Masumoto : Master. Trans. JIM. 31(1990) p. 747
- 5) W. Klement, R.H. Willen, and P. Duwez : Nature, 187, 869(1960)
- 6) H. S. Chen: Rep. Prog. Phys., 43, 353 (1980)
- 7) Materials Science of Amorphous Metal, ed. by T. Masumoto. (Ohmu Pub., Tokyo 1982)
- 8) Amorphous Metallic Alloy, ed. by F.E. Luborsky, (Butterworths, London 1983)
- 9) Rapidly Solidified Alloys, ed. by H.H Liebermann (Marcel Dekker, Inc., New York 1993)
- 10) M. Cohen, B.H. Kear and R. Mehrabian : Rapid Solidification Processing II. R. Mehrabian, B.H. Kear and M. Cohen(Eds.). Claitors Pub, Co., Baton Rouge (1980) 1
- 11) R. Busch, Y. J. Kim, and W. L. Johnson, J. Appl. Phy. 77, 4039(1995).
- 12) Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi: J. Appl. Phys., 64, 6044(1988)
- 13) K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue, and Tasumoto: Mater. Trans., JIM, 32, 93 (1991)
- 14) J. J. CroatL Appl. Phys. Lett. 37, 1096 (1980)

- 15) E. F. Kneller, and R. Hawaig: IEEE Trans. Magn., 27, 3588 (1991)
- 16) A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino, and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 36, 676 (1995)
- 17) A. Inoue, Y. Tanaka, Y. Miyauchi, and T. Masumoto: Crystallization Behavior of Amorphous Fe-Tb-M(M=Si or Al) Alloy, and High Magnetostriction of their Crystallized Phases, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A39, 147-153(1994)
- 18) K. Hashimoto and A. Inoue : Amorphous and Nanocrystalline Materials October 2000
- 19) H. A. Davies : "Amorphous Metallic Alloys", ed. F.E. Luborsky(Butterworths, London 1983) p.14
- 20) A. Inoue : Bulk Amorphous Alloys Preparation and Fundamental Characteristics. Material Science Foundation Vol.4
- 21) A. Inoue : Mater. Trans., JIM, 36, 866(1995)
- 22) A. Inoue : Mater. Sci. Forum, 179-181, 691-700 (1995)
- 23) A. Inoue : Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A42, 1-11 (1996)
- 24) A. Inoue, H. M. Kimura, T. Negishi, T. Zhang, and A. R. Yavari: Mater. Trans., 39, 318 (1998)
- 25) E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto
- 26) K. Hashimoto and A. Inoue : Amorphous and Nanocrystalline Materials October 2000

감사의 글

먼저 이 논문이 나오기까지 이끄시고 지도해 주신 은사, 배차헌 교수님과 정해용 교수님께 무한한 감사를 드립니다. 대학원 과정동안 많은 가르침을 주신 재료공학과 여러 교수님들께도 감사 드립니다. 실험실 생활에서 동고동락하며, 서로 도와주고 이끌어준 선배님과 후배들에게도 이 자리를 빌어 깊은 감사를 드립니다. 특히 바쁜 가운데도 부족한 실험을 도와준 김영주 후배와, 실험하는 동안의 어려움을 같이 고민하고 도와준 이상욱 학우에게도 깊은 감사를 드립니다. 힘든 실험실 생활 속에서도 즐겁게 지냈던 기억이 이제 대학원 생활의 추억으로 남게 되었습니다.

힘든 가운데서도 끊임없는 사랑으로 아낌없는 지원을 해주고 보살펴준 형제, 자매에게 감사하며, 하늘에서 지켜보고 계실 부모님께 이 한 권의 논문을 드리면서 깊이 감사 드립니다.

오늘이 있기까지 여러 가지로 도움을 준 미화, 진희, 창수에게도 감사의 말을 전합니다. 끝이 아니라 이제 다시 시작한다는 자세로 지금보다 더 열심히 노력하고 연구하는 사람이 되겠다고 제 자신과 약속하며 감사의 말을 마칩니다.

2002년 1월

오진석 올림