

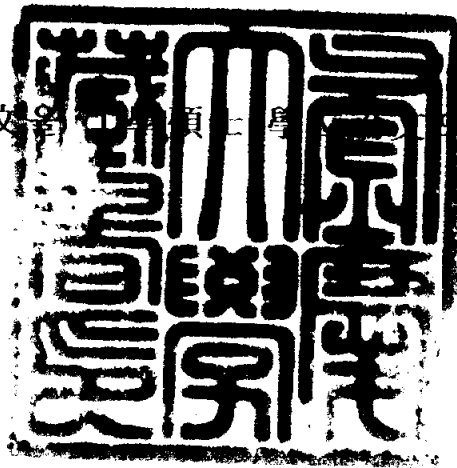
777
433
52

工學碩士 學位論文

Ni계 비정질 합금의 제조
및 특성에 관한 연구

指導教授 鄭 海 用

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함



2003 年 2 月

釜慶大學校 大學院

材料工學科

曹 愛 令

曹愛令의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002年 12月 日

主 審 工 學 博 士 金 星 圭



委 員 工 學 博 士 權 海 雄



委 員 工 學 博 士 鄭 海 用



Formation and Characterization of Ni-base Bulk Metallic Glasses

Ae-Ryeong Jo

*Department of Materials Science and Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

Recently, Ni-base bulk amorphous alloys ($\text{Ni} > 50\text{at}\%$) have been considered as potential engineering materials with good mechanical properties and corrosion resistance. Therefore great attention has been paid to bulk amorphous alloys with a large supercooled liquid region before crystallization because the high stability of the supercooled liquid against crystallization has been recognized to enable the production of bulk amorphous alloys with thickness over several millimeters. In order to produce of Ni-Zr based bulk amorphous alloys, the thermodynamic properties (glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_x), reduced glass transition temperature (T_{rg}), liquidus temperature (T_l)) of undercooled liquid and the addition of Ti, Nb, Ge elements on the glass forming ability (GFA) have been investigated by using DSC (differential scanning calorimetry), DTA (differential thermal analysis), X-ray diffractometer, and its Vickers hardness values measured.

As a results, $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_3$ and $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_5$ alloy melt-spun exhibits a supercooled liquid region (ΔT_x) exceeding 50K before crystallization. The largest reduced glass temperature, T_{rg} of 0.636 is obtained for the $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_3$ alloy. The bulk amorphous alloys $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_3$ and $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_5$ of rod with 1mm in diameter were fabricated by injection casting and its hardness value showed $H_v=635$ and 667.

< 목 차 >

제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
2.1 비정질의 정의	3
2.2 비정질합금 개발의 역사	4
2.3 비정질의 특성	7
2.3.1 일반적 특성	7
2.3.2 유리전이 (Glass Transition)	9
2.3.3 액체급냉	15
2.3.4 구조적 측면	16
2.4 비정질합금의 형성을 위한 기본법칙	18
2.5 벌크 비정질합금	20
제 3 장 실험 방법	23
3.1 비정질합금의 제조	23
3.1.1 모합금 제조	23
3.1.2 급속 응고법에 의한 리본시편 제조	26
3.1.3 벌크 비정질합금의 제조	26
3.2 X-선 회절실험	29
3.3 열분석(DSC, DTA)실험	29
3.4 기계적 성질 평가	30
제 4 장 실험 결과 및 고 찰	31
4.1 Ni-Zr 합금의 비정질형성능에 Ti, Nb첨가의 영향	33
4.2 Ni-Zr-Ti 합금의 비정질형성능에 Ge첨가의 영향	35
4.3 Ni-Zr-Ti-Ge 벌크 비정질합금의 기계적 성질평가	47
제 5 장 결 론	50
참 고 문 헌	51

제 1 장 서 론

비정질합금은 기존 금속보다 무게는 가벼우면서도 강도는 20배 이상 강하고, 탄성도 뛰어나며, 내식성이 매우 우수한 신소재로서, 또한 플라스틱처럼 자유로운 모양 형성이 가능하여 공정비용을 저렴하게 할 수 있는 장점을 지닌 것으로 알려졌다. 이같은 비정질합금은 1930년대부터 화학증착(Cheical Vapor Deposition, CVD)⁽¹⁾, 물리증착(Physical Vapor Depositon)^(2,3) 등의 방법으로 만들어져 오다가, 1960년 P. Duwez⁽⁴⁾ 등이 액체급냉법(Liquid Quenching)을 이용하여 $Au_{75}Si_{25}$ 계 비정질합금을 최초로 개발한 것을 비롯하여, 1970년 Masumoto, Maddin 등이 기존의 제조법과는 다른 멜트스피닝(Melt Spinning)법으로 Pd계에서 비정질합금 리본을 제조하는 등, 그 후 다양한 비정질합금 제조법을 개발·적용하여 Al계, Cu계, Fe계, Mg계, Ni계, Pd계, Zr계 등 많은 합금계에서 비정질상이 제조되었다. 이러한 비정질합금들은 10^5 ~ 10^6 K/s 의 매우 높은 냉각속도를 필요로 하고, 이에 따라 그 제조형상이 미세한 리본, 와이어, 박막 및 분말 등으로 제한되기 때문에 응용분야에 많은 제약이 따르고 있다. 따라서 비정질상의 우수한 특성을 광범위하게 이용하기 위해서 벌크(bulk) 비정질합금의 제조에 대한 필요성이 대두되어, 이에 대한 관심이 고조되고 있는 가운데 최근 비정질상으로 된 특수합금의 신소재가 개발, 제품화(리퀴드 메탈 : 소재명)되어 전세계적으로 주목을 끌기 시작했다.

벌크 비정질합금의 제조는 제1차적으로 큰 과냉각 액체영역을 가져야 되는 것으로 알려지고 있는 데, 최근 Ni계에서도 이같은 과냉각 액체영역을 크게 가지는 것으로 보고됨에 따라^(12,13) 작은 냉각속도 10^2 K/s 에

서도 벌크 비정질합금의 제조가 가능할 것이라고 예상되고 있다. 이런 상황에서 1999년 Inoue 등은 Ni-Nb-M-P-B(M=Cr,Mo)⁽¹²⁾ 합금계에서 직경 1mm의 봉상 벌크 비정질합금을 개발하였다고 보고하고 있다. 이러한 Ni계 합금은 다른 원소 합금계들에 비해 기계적 가공성이 뛰어나고, 우수한 내식성 및 내열성으로 전기통신기재료 및 자성재료, 전열재료, 구조재료로 사용되며, 수소첨가반응에서 촉매로도 사용되고 있다. 그러므로 Ni계 벌크 비정질합금이 제조되면 그 응용분야도 매우 다양할 것으로 예상된다. 현재까지 Ni계 비정질합금은 Ni-Zr⁽⁵⁾, Ni-B⁽⁶⁾, Ni-Hf⁽⁷⁾의 2원계 합금과 Ni-P-B⁽⁸⁾, Ni-Si-B⁽⁹⁾, Ni-M-B(M=Cr,Mo)⁽¹⁰⁾, Ni-M-C(M=Cr,Mo,W)⁽¹¹⁾ 등 3원계의 비정질합금으로 보고되고 있다. 그러나 Ni계 합금의 경우 반금속 원소(metalloid)인 P와 B이 전체조성의 20at%를 차지하고 있어서 합금 제조시 어려움이 있을 뿐 아니라, 국내에서의 연구결과는 매우 적으며 그나마 제조된 벌크의 크기도 Ni-Zr-Ti-M(M=Si,Sn,Al)^(14,15,16) 조성에서 약 2mm 정도인 것으로 알려지고 있는 등 아직까지 Ni계에서의 벌크 비정질합금의 개발은 매우 부족한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 이런 미비한 합금개발 현황을 고려하여 Ni계 벌크 비정질합금 제조를 시도하였다. 특히 반금속 원소를 사용하지 않고, 일반적인 경험적 범칙에 의해 깊은 공정을 가지는 Ni-Zr계를 기본으로 하여 제3, 4, 5원소로 Ti, Nb, Ge 등을 첨가하였다. 먼저 이들 합금을 멜트스피닝법으로 리본형태의 비정질합금을 제조하여 열적 특성을 분석한 후, 비정질형성능이 뛰어나다고 조사된 조성을 분사주조(Injection Casting)하여 벌크형태의 비정질합금을 제조하고자 하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 비정질의 정의

비정질이라 하면 amorphous, metallic glasses, liquid metal 등 여러 가지로 표기하고 있으나 그 의미는 모두 같다고 할 수 있다. ‘glasses’, ‘liquid’ 란 단어로 알 수 있듯이, 등방성이고 비결정성이라는 점에서 액체와 유사하다. 그러나 비유동성이라는 점에서 액체와 전혀 다르다⁽¹⁷⁾. 비정질은 원자가 규칙적으로 배열되지 않은, 단범위 규칙성(Short Range Order)은 있으나 장범위 규칙성(Long Range Order)은 결여된 원자배열을 가진다⁽¹⁸⁾. 통상 3배의 원자거리 안에서 원자의 규칙도가 존재하지 않을 경우를 일컫는다⁽¹⁹⁾. Ataken Peker는 단범위 규칙성이 2nm 이하가 될 때의 고체를 비정질이라 하였다.

열역학적 관점에서 기체나 액체는 일반적으로 평형상태에 있으나 비정질은 다른 물질과 달리 열평형상태에 있지 않다. 용융금속을 급냉법으로 응고시켜 형성시키기 때문에 원자가 규칙적으로 배열되지 못하므로 열역학적으로는 비평형상태로 된다⁽²⁰⁾. 온도에 따라 부피, 열용량 등이 연속적으로 변하고, 열팽창계수 등은 불연속적으로 변하는 유리전이점이 존재하며 점도가 10^{13} poise 정도이면 비정질이라고 일컬어지고 있다. 보통 고상과 액상을 구분할 때 10^{13} poise의 점도(Viscosity)를 기준으로 분간한다⁽¹⁷⁾.

2.2 비정질합금 개발의 역사

비정질합금에 대한 연구는 1930년경부터 냉각속도 위주의 응고현상 연구로 시작되었으나, 금속재료 응고시 핵생성속도가 상당히 높아서 화학증착(Cheical Vapor Deposition)⁽²¹⁾, 전착(Electro-depositon)⁽²⁾ 등에 의한 방법으로 비정질상을 얻을 수 있었다. 1960년 P. Duwez⁽⁴⁾ 등이 Au-Si 합금을 이용하여 액상에서 10^6K/s 이상의 냉각속도로 비정질상을 얻는 데 성공한 이후 많은 합금계에서 비정질합금이 제조되고 있다. 하지만 비정질상을 얻기 위해서는 $10^5 \sim 10^6\text{K/s}$ 의 빠른 임계냉각속도가 필요하다라는 제조상의 어려움 때문에, 비정질합금의 제조에는 멜트스피닝(Melt Spinning), 액체급냉법(Splat Quenching), 액체분무법(Liquid Atomization) 등의 일반적인 방법이 사용되었으며 이러한 제조법으로는 제조형상 및 이용에 한계가 있었다. 비정질합금이 낮은 임계냉각속도에서 제조가 가능해져 벌크 비정질합금이 주의를 끌게 되었을 때, 1984년 P. Duwez 등은 물담금질(Water Quenching)에 의해 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 과 $\text{Pd}_{76}\text{Cu}_6\text{Si}_{18}$ 합금에서 각각 3mm와 직경 0.3mm까지 벌크 비정질합금이 제조될 수 있음을 발견하였다^(22,23). 그 후 Pd-Ni-P 합금에 B_2O_3 처리한 것이 비정질형성에 효과적인 것이 알려졌고, 이를 통해 10mm까지 벌크화가 가능함이 보고되었다^(24,25,26). 1988년에는 Inoue 등에 의해 Mg계 합금에서 유리전이온도와 결정화온도차($\Delta T_x = T_x - T_g$)가 약 70K인 비정질합금을 제조하였고 Zr, Ln, Ti, Fe계 합금에서도 ΔT_x 가 70K 이상인 합금계가 발견되어 현재는 $1 \sim 100\text{K/s}$ 의 낮은 냉각속도에서도 비정질 제조가 가능하게 되었다⁽²⁷⁾. 이러한 새로운 벌크 비정질합금은 Ln-Al-TM^(28,29), Zr-Al-TM⁽³⁰⁾, Hf-Al-TM⁽³¹⁾, Ti-Zr-TM(TM=transition metal)⁽³²⁾ 등이 있다. 또한 1991년 초에 W.L. Johnson 등이 임계냉각속도가 10^2K/s

보다 작은 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 조성의 비정질 합금계를 개발하였다⁽³³⁾. 그 이후, Mg-Ln-TM, Zr-(Ti,Nb,Pd)-Al-TM, Zr-Ti-TM-Be, Nd-Fe-Al, Pd-Cu-Ni-P, Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge), Pr-Fe-Al, Fe-(Co,Ni)-(Zr,Nb,Ta)-B, Fe-(Co,Ni)-(Zr,Nb,Ta)(Mo,W)-B, Co-Fe-(Zr,Nb,Ta)-B(Ln=lanthanide metal) 등의 합금계에서도 벌크 비정질합금이 발견되었다.

Ni계 비정질합금계에서는 현재까지 Ni-Zr⁽⁵⁾, Ni-B⁽⁶⁾, Ni-Hf⁽⁷⁾의 이원계 합금과 Ni-P-B⁽⁸⁾, Ni-Si-B⁽⁹⁾, Ni-M-B(M=Cr,Mo)⁽¹⁰⁾, Ni-M-C(M=Cr,Mo,W)⁽¹¹⁾ 등 3원계가 보고되었고, 1999년 Inoue 등에 의해서 Ni-Nb-M-P-B(M=Cr,Mo)⁽¹²⁾ 조성의 직경 1mm의 봉상 벌크 비정질합금을 개발하였으나 이 합금계의 경우 반금속 원소인 P와 B이 전체조성의 20at%를 차지하고 있어서 합금 제조시 어려움이 있다. 그 외에 Ni-Zr-Ti-M(M=Si,Sn,Al)^(14,15,16) 조성의 2~3mm의 벌크 비정질합금을 보고한 바가 있다. 지금까지 알려진 벌크 비정질합금의 조성과 최대 직경을 Table 2.1 에 요약하였다.

Table 2.1 Maximum diameter of various bulk amorphous alloy system⁽³⁴⁾

Alloy system	Max. dia. (mm)	Reference
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	50	W.L.Johnson et al., Appl. Phys. Lett. (1993)
Zr ₆₅ Al _{7.5} Ni ₁₀ Cu _{17.5}	16	A.Inoue et al., Mater. Trans. JIM. (1993)
Fe ₇₈ (Co,Ni)(Zr,Nb,Ta)B	6	A.Inoue et al., IEEE. Trans. Magn. (1996)
Fe ₅₆ Co ₇ Zr ₁₀ Mo ₅ W ₂ B ₁₅	6	A.Inoue et al., Appl. Phys. (1998)
Mg ₆₅ Cu ₁₅ Y ₁₀ Ag ₁₀	10	E.S.Park et al., Mater. Trans. JIM. (2000)
Cu ₄₇ Ti ₃₃ Zr ₁₁ Ni ₆ Sn ₂ Si ₁	6	E.S.Park et al., J. Mater. Res. (2001)
Ni ₅₀ Zr ₂₀ Ti ₁₆ Si ₂ Sn ₃	3	S.Yi et al., J. Mater.Res. (2001)
Ti ₄₅ Ni ₁₅ Cu ₂₅ Sn ₃ Be ₇ Zr ₅	5	Y.C.Kim et al., J. Mater. Res. (2002)

2.3 비정질의 특성

2.3.1 일반적 특성

(1) 열적 특성

어떤 계에서 열역학적으로 안정한 상태는 자유에너지(Free Energy)가 최소일 때이다. 금속계의 경우 결정질 상태의 자유에너지가 비정질 상태에 비해 항상 낮다. 그러나 비정질 상태도 국부적으로는 자유에너지가 최소가 되는 준안정 상태(Metastable State)이다. Fig. 2.1에서와 같이 보통 열평형 상태에 있는 결정은 A점으로 최소값을 가지나, 비정질상은 급냉에 의해 형성되므로 열평형에 도달하기 전에 응고되어 보다 높은 상태의 자유에너지를 가진다⁽²⁰⁾. 여기에 약간의 에너지를 가하면 준안정한 비정질상으로, 또는 안정한 결정상으로 변태됨으로써 잉여의 자유에너지를 낮출 수 있으나 그 에너지 장벽을 넘을 만큼 충분한 에너지를 공급받지 못하면 비정질 상태로 지속될 수도 있다⁽³⁵⁾. 비정질합금의 특징적인 성질들은 다음 장에서 설명하였다.

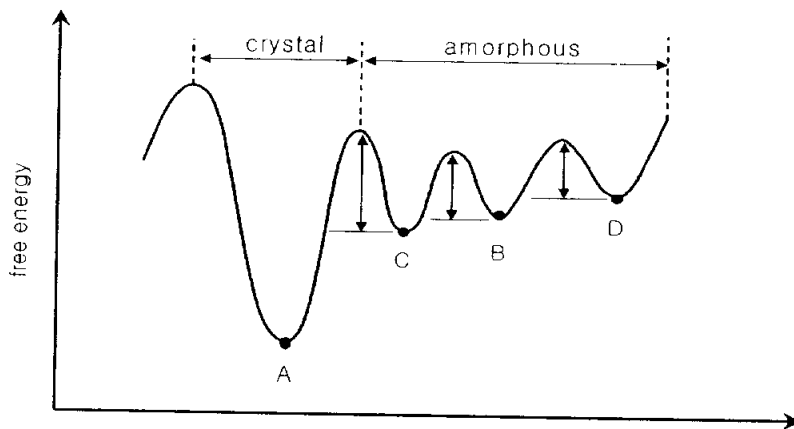


Fig. 2.1 Free energy of crystal and amorphous with various states

(2) 기계적 특성

비정질은 원자들의 불규칙한 배열 때문에 전위나 계면이 없어 열역학적으로 등방체이고 완전 소성체이므로 강도, 경도가 크고 인성 또한 우수하다. 일반적으로 결정금속에서 경도가 높은 재료는 무른 성질을 나타낸다. 그러나 비정질은 균열이 성장할 때 균열선단의 소성변형에 큰 에너지를 필요로 하지 않으므로 소성변형 능력이 매우 크기 때문에 인성이 높다고 할 수 있다⁽²⁰⁾.

특히 항복강도가 큰 것은 전위의 이동도가 작기 때문인데, 원자들이 불규칙적으로 분포되어 있으면 전위의 이동도가 작아지기 때문이다⁽³⁶⁾.

Zr계 비정질합금의 경우, 고가의 Ti합금보다 2~3배 강하고 탄성이 뛰어나며 부식이 없어 납시대, 골프채 등 레저용으로는 이미 실용화되었고, 최근 이동전화, 개인휴대단말기(PDA)케이스 등 전자기기 뿐만 아니라 정밀도를 요하는 의료용 기기, 자동차, 방위산업 분야 등에 폭넓게 응용이 가능하게 되었다.

(3) 전자기적 특성

결정질재료는 결정방위에 따라 성질이 다른 이방성을 가지나 비정질재료는 구조적으로 무질서한 원자배열상태로 등방, 균질하므로 자기벽이동이 원활하고, 결정자기이방성(Crystal Magnetic Anisotropy)이 매우 작아서 자화가 자계방향으로 회절하기 쉬워진다. 그러므로 고투자율(Magnetic Permeability), 즉 좋은 연자성을 가지게 된다. 자기투자율이 크다는 것은 히스테리시스루프(Hysteresis Loop)가 작은 것을 의미한다. 일반적으로 변압기나 전기유도회로(Inductor) 등에 사용되는 자성재료는 연자성재료로서 투자율이 커야 하고 히스테리시스루프가 작아야 한다.

비정질의 원자배열이 완전히 불규칙적이라면 자기이방성 에너지가 없어지게 되고 투자율이 무한대가 될 수 있지만 비정질금속내에는 단범위 규칙성이 존재하므로 자기 이방성이 작기는 하지만 존재한다⁽³⁶⁾.

또한 결정내에서 전자가 움직일 때에는 원자들이 주기적으로 배열되어 있기 때문에 전자가 이온들과 부딪히는 평균길이가 크다. 반면에 비정질은 원자들이 불규칙적으로 배열되어 있어서 자유전자들이 이온들과 충돌하는 확률이 커지고 따라서 전기저항이 커진다. 즉, 전도전자가 잘 산란되므로 전도전자가 산란되지 않고 진행될 수 있는 평균거리, 평균자유행로가 수 Å으로 매우 짧아져서 높은 비저항으로 전기전도도가 낮다⁽²⁰⁾. 대부분이 Fe 및 Co계 천이금속 비정질합금이 주류를 이루고 있다.

2.3.2 유리전이 (Glass Transition)

유리전이는 비정질의 여러 특성들 중에서도 가장 중요하고 독특한 성질이다. 보통 물질은 액체상태에서 서냉하면 융점 (T_m , Melting Temperature)에서 결정이 형성되지만, 냉각속도를 증가시키면 원자의 이동이 어려워져 결정질상태로 되지 못하고 과냉액체상태가 된다. 이 과냉각된 액상은 유리전이가 일어나는 동안 비정질상태로 변하게 되고, 이 액상의 점도가 10^{13} poise 정도일 때 그 온도를 유리전이온도(T_g , Glass Transition Temperature)라 정의한다. 다시말해, 유리전이란 비정질 합금의 체적 및 열용량의 온도를 미분한 열팽창계수와 비열이 온도변화에 따라서 불연속적으로 변하는 현상을 말한다.

Fig. 2.2(a)는 액체에서 고체로의 냉각과정에서 온도에 따른 점도변화를 나타낸 그림이다. 온도가 감소함에 따라 점도는 급격히 증가함을 알

수 있다. 과냉된 액상의 열용량은 온도가 융점 이하로 감소함에 따라 증가하므로 결정의 열용량보다 크다고 알려져 있다. 따라서 액상과 고상간의 열용량 차이 ($\Delta C_p = C_{pl} - C_{px}$)는 Fig. 2.2(b)에서처럼 온도가 감소함에 따라 증가한다⁽³⁹⁾. 대신에 온도가 감소하면 액체는 결정질의 경우와 달리 엔트로피가 더 빨리 감소한다. 또한 부피변화로 유리전이현상을 설명할 수 있다. Fig. 2.2(c)는 액체의 냉각에 따른 부피변화를 나타낸 것인 데⁽⁴⁰⁾, 결정의 핵이 쉽게 생성된다면 부피는 T_m 에서 불연속적으로 감소한다. 그러나 액체가 T_g 까지 결정화되지 않는다면 원자들의 재배치가 속도론적으로 억제되고 부피는 연속적으로 변하게 된다. 즉 융점에서 결정화가 되는 경우 체적이 감소하는 반면, 비정질상이 형성되는 경우 T_g 영역에서 체적이 온도에 따라 연속적으로 변한다. 이와 같은 현상은 체적뿐만 아니라 엔트로피나 엔탈피의 온도에 따른 변화에서도 볼 수 있다. 지금까지 자유부피, 열역학적 상전이, 엔트로피, 구조적 이완, 점성 등 여러가지 관점에서 유리전이에 대한 이론들이 전개되었지만 어떤 단일이론으로 이 현상의 모든 변을 설명할 수는 없었다⁽³⁵⁾. 원래 강구(Hard Spheres)들로 구성된 유체에 대한 자유부피이론^(37,38)에 의하면 강구들이 Wigner-Seitz cell에서 열적 진동을 한다. 액체의 전체부피는 원자들이 차지하는 부피(V_0)와 원자들이 자유롭게 움직일 수 있는 부피(V_f)등 두 부분으로 나눌 수 있다. 자유부피는 다시 hole이라 부르는 작은 소자들로 나누어지며, 이 hole은 원자들의 움직임에 따라서 국부적인 자유에너지의 변화없이 그 크기나 위치가 계속 변하게 된다. 자유부피 이론은 이렇게 하여 생긴 hole이 임계치보다 큰 부피를 가질 때 원자가 움직일 수 있다는 가정하에 전개되었으며, T_g 이하의 온도에서는 자유부피의 재배열이나 임계크기의 hole 형성이 어려워져서 유리가 형성된다는 것이다. 액체의 점성(η)에 대해 자유부피이론을 적용하면 경험식인 다

음과 같은 Doolittle 식(2.1)으로 설명할 수 있다. 여기서 A와 B는 상수들이다.

$$\eta = A \exp(B V_0 / V_f) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (2.1)$$

유리전이현상이 일어날 때는 체적 (V) 뿐만 아니라 엔트로피 (S)나 엔탈피(H) 등의 변수들도 연속적으로 변하는 반면, 비열(C_p)이나 열팽창 계수(α_t) 등의 변수는 불연속적으로 변한다. 따라서 Ehrefest의 정의에 의하면 유리전이는 2차상전이(Second-Order Phase Transition)라고 볼 수 있다. 그러나 이와 같은 결론에는 몇가지 문제점이 있다. 그 중 하나는 T_g 가 냉각속도(q)에 따라 변한다는 것이며 이들의 관계는 자유부피 이론에 의해 다음과 같이 주어진다⁽⁴¹⁾.

$$q = q_0 \exp(-Q/R T_g) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (2.2)$$

여기서 q_0 와 Q는 상수, R은 기체상수로서 이 식(2.2)에 의하면 T_g 는 냉각속도가 빨라지게 되면 증가한다. 만일 유리전이가 열역학적 상전이 현상이라면 단순히 속도론적 인자인 냉각속도에 따라 T_g 가 크게 변해서는 안될 것이다. 과냉각된 액체와 결정질고체의 엔트로피차이 $\Delta S_{s,l}$ 는 비열차이 ΔC_p 로부터 다음과 같이 계산된다.

$$\Delta S_{s,l} = \Delta S_f - \int_{T_m}^T \Delta C_p d(\ln T) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (2.3)$$

여기서 ΔS_f 는 용점에서의 용융엔트로피이다. 순수한 금속의 경우 과냉액체와 결정의 비열값이 거의 같으며⁽⁴²⁾, 특히 용점 근처의 온도에서는 그 차이가 정확히 0이 되는 경우도 있다. 이 경우 액체가 과냉각되는 과정에서 $\Delta S_{s,l}$ 값이 일정하게 유지된다. 반면에 합금의 경우에는 과냉액체의 엔트로피가 결정질 고체보다 높아서 과냉각시 $\Delta S_{s,l}$ 값은 감소하게 되며 실제로 어떤 경우에는 이 효과가 매우 커서 액체가 결정질

고체보다 엔트로피가 낮아진다는 Kauzmann의 역설을 낳게 한다⁽⁴³⁾. 액체와 결정질 고체의 엔트로피가 같을 때, $\Delta S_{s,l}=0$ 의 조건으로부터 이상적인 T_g 인 T_{g0} 를 정의 할 수 있다. 그러나 실험에서 얻어지는 T_g 는 Kauzmann의 역설을 생각할 때 T_{g0} 아래로 떨어질 수 없다는 것을 쉽게 이해할 수 있다. 유리전이현상은 액체가 과냉각될 때 일어나는 이완과정이라 할 수 있다. 과냉액체가 이완되도록 하는 원자들의 재배열은 온도가 내려감에 따라 점점 느려지고 T_g 에 도달하면 고체와 같이 된다. 이때 비정질상이 형성되며 비정질형성능이 좋은 액체의 점성은 경험적인 Vogel-Fulcher-Tammann 식(2.4)으로 주어지는 온도의존성을 가진다.

$$\eta = \eta_0 \exp[C/(T - T_g)] \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (2.4)$$

여기서 η_0 와 C 는 상수들이며 이 식은 엔트로피 모델로부터도 예측이 가능하다. 온도가 낮아짐에 따라 비록 결정의 핵생성에 대한 구동력은 증가하지만 이것은 원자들의 움직임이 어려워지므로 과냉각의 정도가 클 때에는 후자가 우세하게된다. 궁극적으로 액체에서의 원자배열상태는 평형으로부터 벗어나고 그 후 T_g 에서 균일하게 된다⁽³⁵⁾.

Fig. 2.3은 열분석을 통해 얻을 수 있는 T_g 와 T_x (결정화온도, Crystallization Temperature) 및 T_m , 그리고 각 온도영역에서 물질의 상태를 나타낸 것이다. 비정질형성능(Glass Forming Ability, GFA)을 측정하는 데 있어서 결정적인 요소인 환산유리전이온도 ($T_{rg} \equiv T_g/T_m$, The Reduced Glass Transition Temperature)는 액상선온도 (T_m , Liquidus Temperature)에 대한 T_g 의 상대적인 값으로 정의된다. 이 값이 커지면 비정질형성능도 향상된다. 또 다른 GFA 측정요소로는 T_g 와 T_x 의 차이를 나타내는 과냉각 액체영역($\Delta T_x = T_x - T_g$)이 있다.

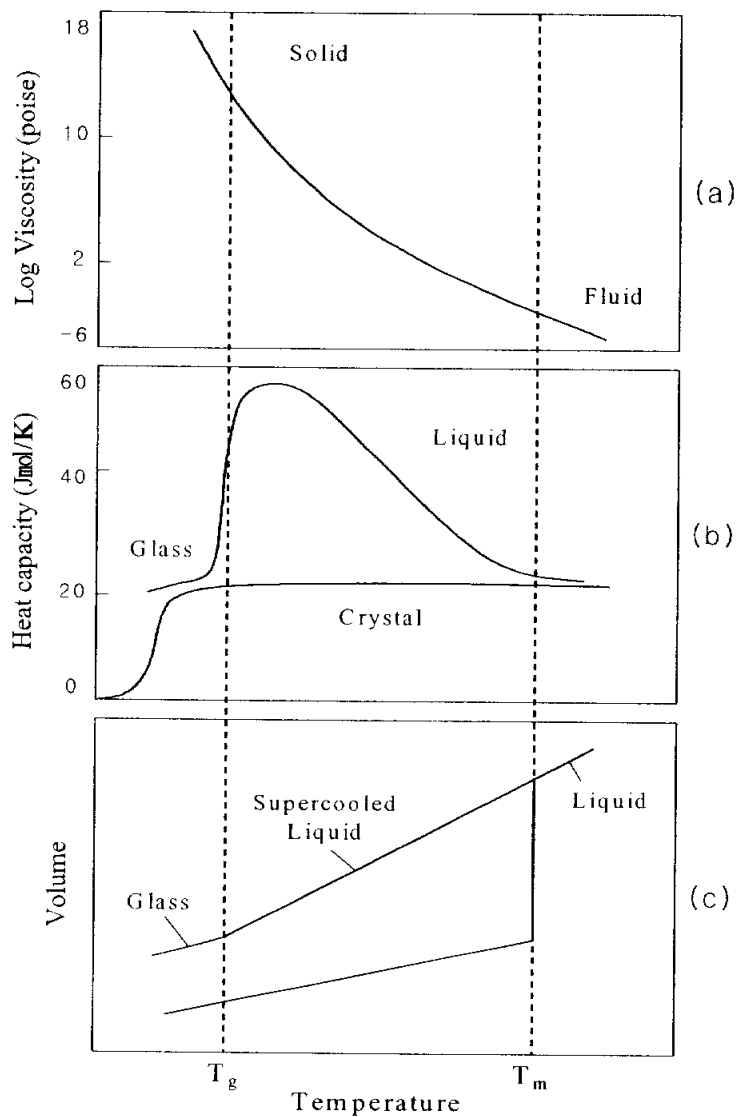


Fig. 2.2 Temperature dependence of the viscosity of an undercooled melt(a). Heat capacity of an undercooled melt as a function of temperature. Also shown is the typical heat capacity of the corresponding crystalline solid at the same composition(b), Temperature dependence of the volume for a glass forming material(c)

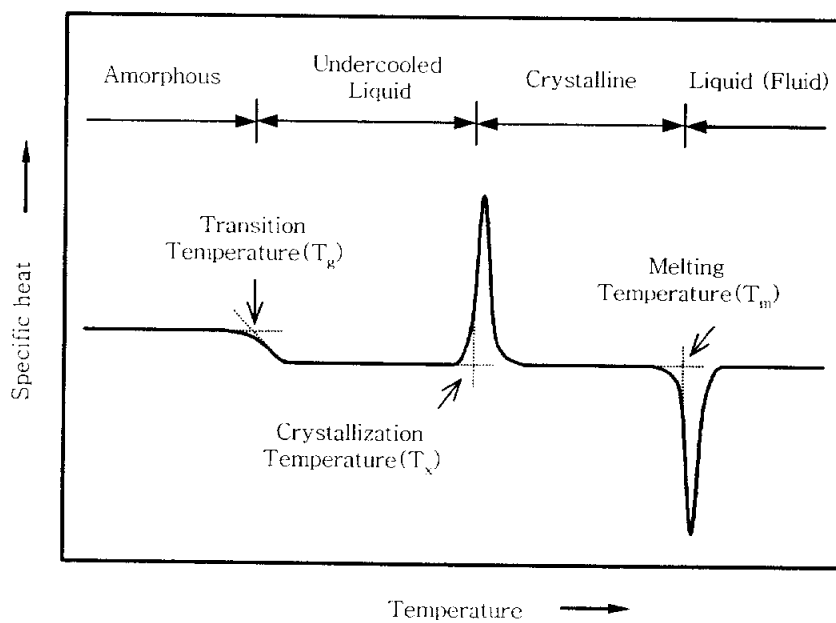


Fig. 2.3 DSC thermogram of the amorphous alloy

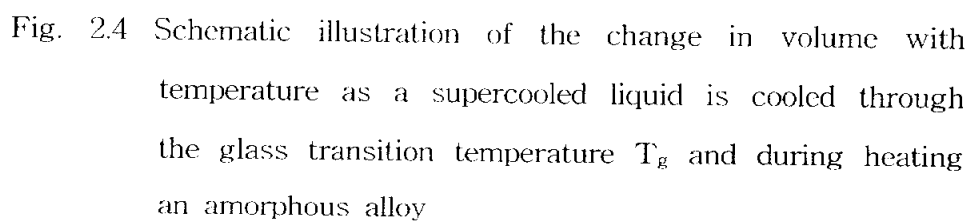
2.3.3 액체급냉

대부분의 비정질합금은 용융상태의 합금을 급냉시키는 액체급냉법에 의해 제조되어 왔다. 그러나 이 방법은 임계치 이상의 냉각속도가 요구되기 때문에 비정질화가 가능한 합금조성은 깊은 공정(Deep Eutectic)을 가지는 계에서 그 형성이 가능하며, 그 조성도 공정조성 부근의 좁은 범위로 제한된다는 것이 일반적인 견해이다⁽¹⁸⁾. 또한 액체급냉에 의해 비정질화가 가능한 합금계는 액상상태에서 화학적 규칙성(Chemical Order)을 가지는 것으로 알려져 있다⁽⁴⁴⁾. 다시말해, 각 원자는 다른 원소의 원자를 최인접 원자로 가지려는 경향을 가지는 음의 혼합엔탈피를 가진다. 음의 혼합엔탈피를 가지는 2원 합금계는 액상선 훨씬 아래의 온도에서 결정질 금속간 화합물로 존재하는 것이 가장 안정하다. 또한 같은 조성의 결정질 화합물보다 자유에너지가 높은 준안정 상태의 비정질합금으로서도 존재할 수 있다. 따라서 준안정 상태의 비정질상을 얻기 위해서는 먼저 이보다 높은 자유에너지를 가진 상태에서 잉여의 자유에너지를 열역학적 반응을 통해 제거해야 하며, 이때 안정한 결정질 상태로의 반응은 억제되어야 한다. 액체급냉에서 높은 자유에너지상태는 형성될 비정질 고체합금과 같은 조성의 액상이 된다. 비정질상은 $\sim 10^5$ K/s 이상의 빠른 냉각속도로 잉여의 열에너지를 제거함으로써 얻어지게 되며 짧은 시간으로는 결정상의 핵생성과 성장에 필요한 화학적 편석이 일어나기에는 충분치 않다⁽³⁵⁾. 앞에서 언급한 T_{rg} 와 같은 매개변수를 사용하여 비정질상의 형성조건을 논한 경우도 많았다⁽⁴⁵⁾. T_g 는 조성에 따른 변화가 크지 않기 때문에 T_{rg} 에 의한 조건은 깊은 공정의 조건과도 일치한다. 그 외에 합금을 구성하는 원자들의 크기나 원자가(Valence) 차이도 비정질형성능에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다⁽⁴⁶⁾. 이와 같은 단일 변수에 의한 조건은 사용하기에는 편리하지만 너무 단순화된 것이어서 예외적인 경우도 있다.

2.3.4 구조적 측면

결정질금속과 비정질금속의 차이는 고체상태에서 원자의 배열에 있다. 결정질금속은 원자들이 주기적으로 일정하게 배열되어 있지만 비정질금속에서는 원자의 배열이 불규칙하게 되어 있다. Fig. 2.4 에 개략적으로 보인 바와 같이 비정질금속에서는 액상의 금속과 같이 원자들이 불규칙하게 배열된 것이 특징이다. 원자배열의 차이점은 X-선 회절결과에서 알 수 있다. 결정질 X-선 회절그림은 결정구조에 따라 정해지는 각 결정면에서 강하게 반사된 피크들로 구성되지만, 비정질금속의 X-선 회절에서는 완만한 패턴을 보이는 것이 특징이다. 즉 단거리 규칙성만이 존재하게 된다. 결정질금속과 비정질금속은 원자구조의 차이가 있을 뿐만 아니라 현미경 구조에도 차이가 있다. 결정질금속에서 볼 수 있는 입자, 계면, 입자의 방향성 또는 제2차상이 존재하지 않고 단일상으로 존재한다. 따라서 화학적 조성이 균일한 것이 비정질금속의 한 특징이다. 비록 구조적인 차이는 있지만 결정질금속과 비정질금속의 비중은 화학적 조성이 비슷한 경우에는 대략 비슷하다. 이는 비정질금속이 원자의 조밀충진(close packing)에 의하여 이루어지기 때문이라고 짐작할 수 있다

(36)



2.4 비정질합금의 형성을 위한 기본법칙

기본적으로 비정질형성능이 큰 비정질합금을 제조하기 위해서는 Fig. 2.5에 나타낸 바와 같이 3가지 경험법칙을 만족해야 한다는 것은 널리 알려진 사실이다^(48~52).

- (1) 3가지 성분 이상을 포함하는 다성분계
- (2) 주요 구성원자들간의 원자반경차이가 12% 이상
- (3) 구성원자들간의 큰 음의 혼합열(heat of mixing)

또한 금속/비금속 비정질합금에 대한 새로운 경험법칙도 제시되고 있다.

- (1) 적어도 3가지 성분을 포함하는 다성분계
- (2) 2가지 또는 그 이상의 금속성분을 가지고, 원자의 크기가 다르고, 혼합열이 거의 0에 가까워야 한다.
- (3) 비금속이 20at% 정도 함유
- (4) 불균일핵생성의 원인인 산화물을 flux melting법 등으로 제거

이런 경험법칙을 통해 지금까지 개발된 벌크 비정질합금의 커다란 비정질형성능은 무질서하게 고밀도로 충전(Dense Random Packing Density)된 새로운 과냉각 액체의 형성과 새로운 단범위 원자구조들, 그리고 장범위 원자의 상호작용들에 기인됨을 알 수 있다. 특별한 액상구조가 결정상의 핵생성을 억제하여 고/액 계면에너지를 증가시키고, T_g 의 증가로 원자확산도를 감소시켜 결정상의 성장반응을 방해하는 장범위 원자의 재배열을 필요로 하게 하였다. 낮은 핵생성 및 성장 반응과 낮은 원자확산도를 가지는 다성분계 합금들은 큰 T_g 또는 넓은 과냉각 액체영역을 갖는 깊은 공정점을 가진다.

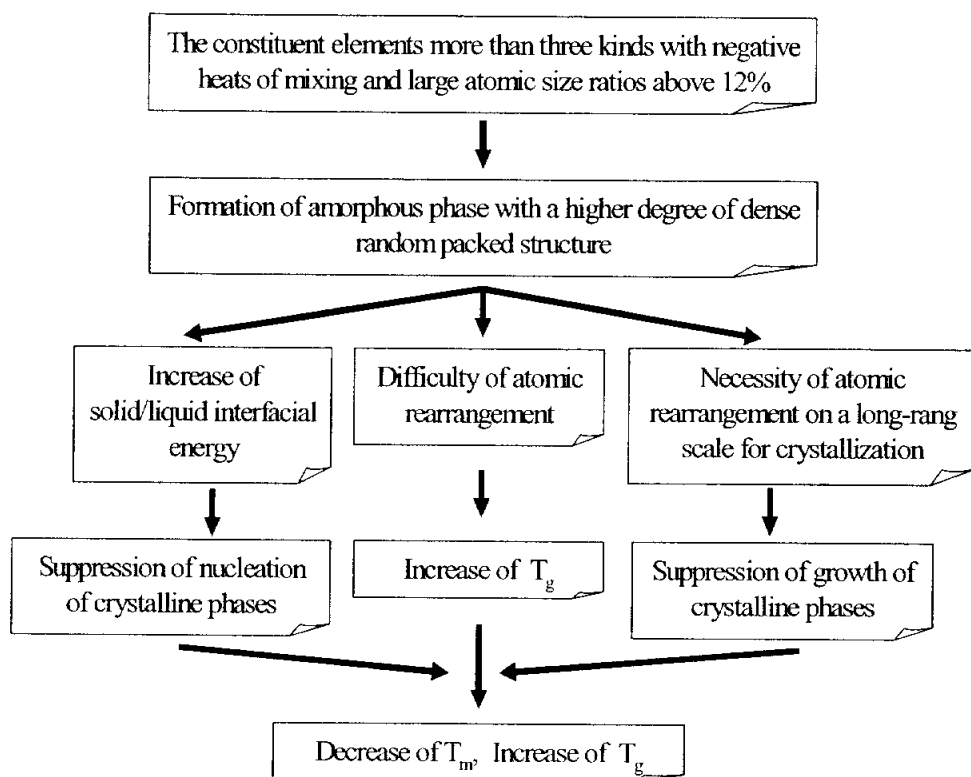


Fig. 2.5 Mechanisms for the stabilization of supercooled liquid and the high glass-forming ability for the multicomponent alloys which satisfy the three empirical

2.5 벌크 비정질합금

액상에서 일어나는 결정화 반응은 핵생성과 핵성장 두가지 과정에 의해 일어난다. 명확하게 말하자면, 액상이 열역학적 응고온도에서 유리전이온도로 냉각될 때 결정핵이 생성되지 않으면 비정질상이 쉽게 형성된다. 또한 핵생성수가 많지 않을 때 아주 느린 결정성장 구동력은 비정질상이 형성되게 할 것이다. (아주 느린 결정성장속도는 불균일 핵생성이 일어날 때 특히 영향을 받는다.) 그래서 벌크 비정질상을 형성하는 합금계는 보통 비정질합금(ordinary amorphous)과 비교해서 핵생성 뿐만 아니라 결정성장에 대해 동역학적으로 느리다. 벌크 비정질형성 합금계를 설계하기 위해서는 핵생성과 결정성장의 활동을 지지하는 열역학적 요소들을 알아야 한다. 그리고 그 요소들의 임계값들은 느린 운동을 위해 필요하다. 먼저 균일핵생성 반응을 고려하면 균일핵생성속도는 식 (2.5)로 나타낼 수 있다⁽⁵³⁾.

$$I_v = \frac{A}{\eta(T)} \exp\left(-B \frac{\gamma^3 \gamma_{XL}}{\Delta G_v^2}\right) \dots \dots (2.5)$$

여기서 원자이동도는 점도에 역비례함을 알 수 있다. 액상금속은 일반적으로 용점 주위에서 0.01~10poise 정도의 점도값을 가진다. 이것은 열적 활성화벽이 작은 결정의 핵생성에 대해 원자이동도가 충분히 크다는 것을 의미한다. 그러나 균일핵생성속도는 일반적으로 너무 작아서

낮은 과냉각으로는 알 수 없다($\Delta T_r < 0.2$). 이것은 $\frac{\Delta G_v^2}{\gamma^3 \gamma_{XL}}$ 이 너무 작

고 열역학적 용융온도 이하에서 +값을 가지기 때문이다. 반면에 액상은 점도가 10^{13} poise 정도 되는 T_g 이하에서 냉각됨을 알 수 있다(원자적 이동 아님). 그래서 균일핵생성은 T_g 이하에서 일어난다. 그러므로 점도

는 큰 과냉도에서 균일핵생성속도의 지배적인 원소가 된다. 균일핵생성속도가 점도에 역비례함에 따라 용점이 T_g 로 감소하면 점도의 점차적인 증가로 균일핵생성속도는 억제될 것이다. 점도-온도 관계에서 알 수 있듯이, 용점과 T_g 간의 영역이 좁을수록 용점이 감소함에 따라 점도의 상승 정도는 감소한다. Turnbull은 T_{rg} 를 제시하여 이 현상을 정량화하였다⁽⁵⁴⁾. Fulcher가 제안한 점도-온도 식에서 균일핵생성속도가 너무 작아서 소멸되므로, T_{rg} 가 $0.67(0.45 < T_{rg} < 0.75)$ 에 근접할 때 벌크비정질이 형성된다는 것을 보여주었다. 이 수치가 온도, 점도와 깊은 관련이 있음을 유의해야 한다. 그러나 점도의 함수형태가 무엇이든지 간에 T_{rg} 가 높을수록 균일핵생성속도는 낮아진다. 결정성장 속도는 점도와 항상 역비례한다. partitionless growth와 관계된 식(2.6)은 다음과 같다^(53,60).

$$\mu_c = \frac{A}{k(T)} [1 - \exp(-\frac{\Delta G_m}{RT})] \quad \dots \dots (2.6)$$

여기서 ΔG_m 은 몰당 자유에너지의 변화를 말한다. 결정성장속도의 다른 형태들은 점도 의존성이 비슷하다. 다시 말해서 T_{rg} (용점에서 점차 증가하는 온도)는 비정질형성에 유용하게 쓰인다. T_g 는 조성적으로 아주 천천히 변하는 것으로 알려져 있다. 그래서 깊은 공정조성을 가지는 합금계들은 높은 T_{rg} 뿐 아니라 비정질형성에 좋은 다른 이점들을 가진다. 예를 들면 높은 점도와 낮은 용융엔트로피가 용점 근처의 깊은 공정조성에서 발견되었다. 앞에서 제시한 식에서처럼 낮은 핵생성속도와 낮은 결정성장속도로 더 좋은 비정질형성능을 가질 것이다. 게다가 성장결정의 공정형태는 다른 결정성장형태와 비교했을 때 성장거동이 느려 비정질을 형성할 경향이 높다. 예를 들면 Boettinger⁽⁵⁵⁾는 $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ 의 공정결정화에 대한 최대 결정성장속도가 존재한다고 설명하였다. 즉 응고속도가 빠르면 비정질이 형성된다는 것인 데, 다시 말해 큰 T_{rg}

값이 필요하다는 말이다. 깊은 공정조성에 가까워질수록 유리전이는 점성액체에서 공정성장속도가 높을 때 확산계수가 감소한다. 이것은 Davies-Uhlmann 역학적 분석과는 달리 공정조성 근처에 주어진 냉각속도에서 비정질형성 범위가 확장될 것이라고 예측할 수 있다. Turnbull의 균일핵생성이론에 의하면 합금이 높은 T_{rg} 를 가질때 좋은 비정질형성능을 가진다고 보고하였다⁽⁵⁶⁾. 한편 많은 합금계에서 T_{rg} 는 원소의 구성성분과 관련이 있으며, 그 성분 원소들의 평균 끓는 온도 (Boiling Temperature)와 비례한다. 즉 조성의 변화에는 그리 영향을 받지 않는다. 그러나 합금의 융점은 조성에 따라 크게 변한다. 따라서 많은 합금계에서 공정조성 근처에서는 융점에 따라 큰 T_{rg} 값을 갖게 되고 비정질형성능도 좋아진다. Table 2.2에 보통 비정질합금(Ordinary Amorphous)과 벌크 비정질합금(Bulk Amorphous)을 간단히 비교해 보았다.

Table 2.2 The comparative data of ordinary and bulk amorphous

Alloys Characteristics	Ordinary amorphous	Bulk amorphous
Shape of Products	Ribbon, Flake, Powder	Thickness ~100mm
Atomic Size Difference	$\leq 2\%$	$\geq 12\%$
Critical Cooling Rate	$10^4 \sim 10^5$ K/s or more	$\leq 10^2$ K/s or less
Density Difference	2~3%	0.3~0.54%
	$\rho_{\text{crystal}} > \rho_{\text{bulk}} > \rho_{\text{ribbon}}$	

제 3 장 실험 방법

3.1 비정질합금의 제조

3.1.1 모합금 제조

모합금 제조에 사용된 원소들(Ni, Zr, Nb, Ti, Ge)은 Table 3.1 에 나타낸 바와 같이 99% 이상의 순도를 가지는 원소들을 사용하였다. 사용원소들의 특성은 Table 3.2 에 요약되었다. 스폰지형태인 원소(Zr,Ti)는 고순도(99.9%) 아르곤가스 분위기에서 아크용해하여 원소내 가스를 제거하는 탈가스처리하여 순도를 높이는 작업을 하였다. 합금모재의 총량은 약 10g정도로 칭량(Startorious Chemical Balance, Model : AC210 S, 측정범위 0.0000~210g)한 후, 고순도 아르곤(Ar 99.9%) 분위기에서 챔버내 가스압은 40mmHg로 하고, 전류는 60~140A로 변화시키면서 진공 아크용해법(Zr-getter 사용)으로 모합금을 만들었다. 아크용해시 각 원소들의 용점과 원소들 간의 고용관계를 고려하여 원소별 용해순서를 정했으며, 합금원소들을 충분히 합금화시키기 위해 3~4회 재용해하였다. 모합금의 용해 전·후의 중량변화는 0.001% 이하로 제어하여 각 원소들의 조성변화를 최소화하였다.

Table 3.1 The purity, form and suppliers of raw elements used in production of amorphous alloys

element	form	purity (%)	supplier
Ni	rod	99.99+	Aldrich Chem. Co.
Nb	rod	99.9+	Aldrich Chem. Co.
Zr	sponge	99.8	Aldrich Chem. Co.
Ti	sponge	99.8	Aldrich Chem. Co.
Ge	chip	99.9999	Aldrich Chem. Co.

Table 3.2 Physical and chemical properties of the constituent elements^(19,57-59)

element property	Ni	Nb	Zr	Ti	Ge
atomic number	28	41	40	22	32
atomic weight	58.71	92.91	91.22	47.88	72.61
radius (Å)	1.2459	1.429	1.6025	1.4615	1.24
melting point(°C)	1455	2469	1857	1670	938
electron configuration	3d ⁸ 4d ²	4d ⁴ 5s ¹	4d ² 5s ²	3d ² 4s ²	4s ² 4p ²
structure	fcc	bcc	hcp	hcp	diamond
density(g/cm ³ ,300K)	8.9	8.57	6.4	4.54	5.323
specific heat(J/gK)	0.44	0.26	0.27	0.52	0.32
thermal conductivity (W/cmK)	0.907	0.537	0.227	0.219	0.599
$\Delta H_{M/Ni}$	·	-30	-49	-35	-23.5
atomic volume (cm ³ /mol)	6.59	10.87	14.1	10.64	13.6

3.1.2 급속 응고법에 의한 리본시편 제조

아크용해로 제조된 모합금은 급속 응고법 중 하나인 단롤 벨트스피닝 방법으로 리본을 제조하였다. 단롤 벨트스피닝의 개략도와 실험조건은 Fig. 3.1과 Table 3.3에 도시하였다. 먼저 모합금을 적당한 크기로 잘게 분쇄한 후, 홀게이지(Hole Gage)를 이용하여 노즐 직경이 0.635, 0.711mm가 되도록 가공한 석영관에 분쇄된 모합금을 적당량 장입하였다. 챔버내의 진공도가 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ torr 정도로 되면 50kPa 정도의 고순도 아르곤가스를 주입한 후, 석영관 내의 합금을 고주파유도가열기로 용융시켰다. 용융된 금속은 표면장력에 의해 석영관 내에 유지되고 있다가, 석영관과 반응이 일어나기 전 노즐을 강하시켜 약 12~26%로 회전하는 직경 230mm, 폭 30mm의 Cu롤(copper roll)에 49~59kPa 정도의 분사압(아르곤 가스)으로 분사시킴으로써 폭이 약 2.3~2.9 μ m, 두께가 약 60~85 μ m인 리본을 제조하였다.

3.1.3 벌크 비정질합금의 제조

리본형태로 제조된 시편중 열적 안정성이 우수한 조성을 분사주조법(Injection Casting)으로 벌크화 하였다. 벨트스피닝법과 마찬가지로 분쇄한 모합금을 석영관에 장입하여 고주파유도용해로로 용융시킨 후, 용융된 금속을 고순도 아르곤가스 분위기에서 Cu 몰드(copper mold)에 78~88kPa 정도의 분사압으로 직경 1~3mm, 길이 30mm~50mm의 봉상 벌크시편을 제조하였다.

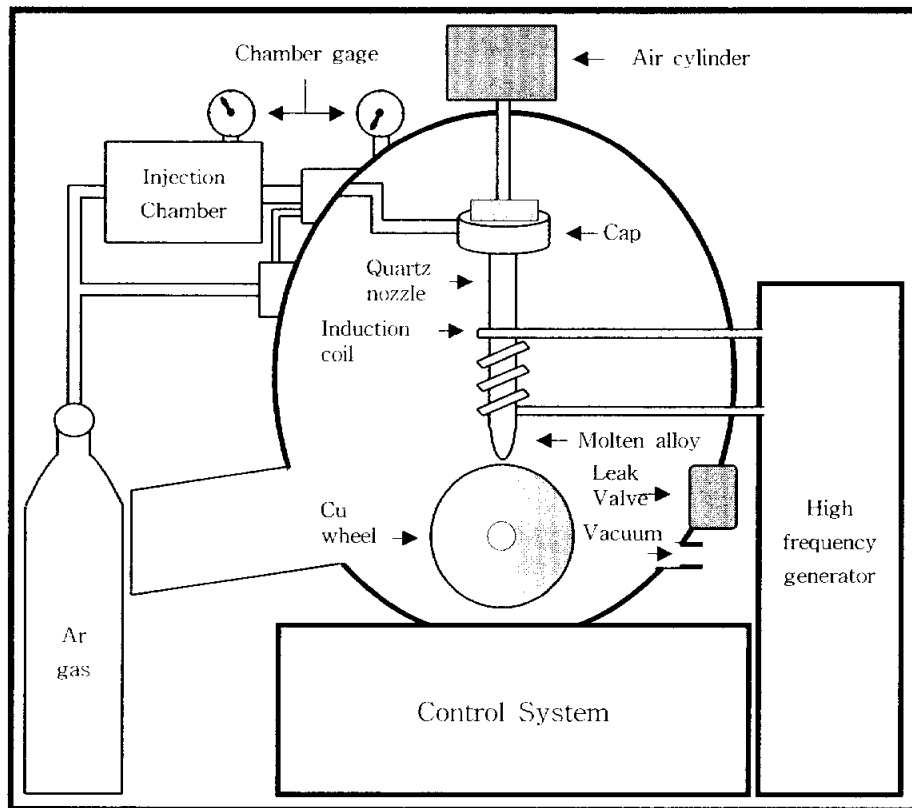


Fig. 3.1 Schematic illustration of single roll melt-spinning apparatus

Table 3.3 Experimental conditions of melt-spinning and injection casting

Type	single roll melt spinning	
Wheel	pure copper, 230mm Φ , 폭 30mm	
Roll speed	2000rpm (24 m/s)	
Injection mold	pure copper	
Nozzle	quartz tube (length:180mm, dia.:10mm)	
	tip orifice	ribbon : 0.711mm
		bulk : 0.813mm
Atmosphere	99.9% Ar gas	
Chamber pressure	68 cmHg	
Eject gas pressure	49~59 kPa Ar gas	
	ribbon : 0.5~0.6 kgf/cm ²	bulk : 0.7~0.8 kgf/cm ²

3.2 X-선 회절실험

모합금으로부터 제조된 리본형태 및 벌크형태의 시편이 비정질상태임을 확인하기 위해 X-선 회절장치(X-ray diffractionmeter, Rigaku co. Geigerflex D/Max 3A)를 이용하였다. 리본시편은 적당한 크기로 잘라서 유리판에 가능한한 밀착시켜 준비하였고, 벌크형태의 봉상시편은 두께방향으로 단면을 얇게 잘라 표면이 편평하게 되도록 유리판에 부착시켰다. 준비된 시편을 $2\theta=20\sim80^\circ$ 범위에서 가속전압 40kV, 가속전류 30 mA, 주사속도 $4^\circ/\text{min}$, 간격은 0.05를 유지하며 연속주사하였다. 이때 X-선원은 $\text{CuK}\alpha(\lambda=1.5405\text{\AA})$, monochromator-graphite single crystal (002))를 사용하였다.

3.3 열분석(DSC, DTA)실험

제조된 비정질합금 시편들의 비정질형성능을 일반적으로 평가하는데 이용하는 열역학적 데이터(T_g , T_x , ΔT_x)를 얻기 위해 시차주사열량분석장치(DSC, Differential Scanning Calorimeter, Perkin Elmer DSC phyris 1)를 사용하여 실험하였다. 리본형태의 시편은 열전달이 잘 되도록 잘게 잘라서 20~30mg 정도를 Cu-pan에 넣고 동질의 덮개로 덮어서 용기속에 넣은 다음, 질소가스 분위기에서 가열속도 0.67K/s 으로 온도범위 700~900K까지 승온시켰다. 기준시료는 덮개를 씌운 빈 Pt-pan을 사용하였다. 이것으로 비정질합금의 각 조성에 대한 T_g 와 T_x 를 측정할 수 있었다. 또한 T_m^l 와 T_m^s 를 측정하기 위하여 DTA (Differential

Thermal Analysis, Perkin Elmer)를 이용하였다. 시편은 약 20mg 정도로 하여 알루미나(Al_2O_3) 도가니에 장입한 후 질소 분위기 하에서 0.17 K/s의 속도로 승온시키면서 1000~1600K의 온도범위에서 측정하였다.

3.4 기계적 성질 평가

벌크 비정질합금의 경도값은 미소경도기 (Matsuzawa Micro-hardness Tester, MXT-a7)를 이용하였다. 압흔에 대한 측정 오차값을 줄이기 위해서 하중은 500gf으로 하였으며, 유지시간은 15초로 하여 상온에서 측정하였다. 분사주조법으로 제조된 봉상시편은 두께 방향으로 3등분(위, 중간, 아래부분)하여 각 부분에 대해 경도값을 측정하였다. 모든 경도값은 10번 이상 측정하였고 최소값과 최고값을 제외한 경도치를 평균하였다.

제 4 장 실험 결과 및 고찰

Ni가 2원계에서 Ni-Zr 2원계는 낮은 공정온도와 넓은 조성영역을 가지는 대표적인 합금계이다(Fig. 4.1 참조). 따라서 본 연구에서는 Ni-Zr의 공정조성 (30~50 at% Zr) 범위내에서 Fig. 4.2에 나타난 원자크기비와 음의 혼합열을 고려하여 Zr과 전율고용하는 Ti으로 치환한 3원계 합금조성과 제4원소로 Nb, Ge(1, 3, 5 at%)을 첨가한 4원계 합금조성에서 비정질형성능을 고찰하였다.

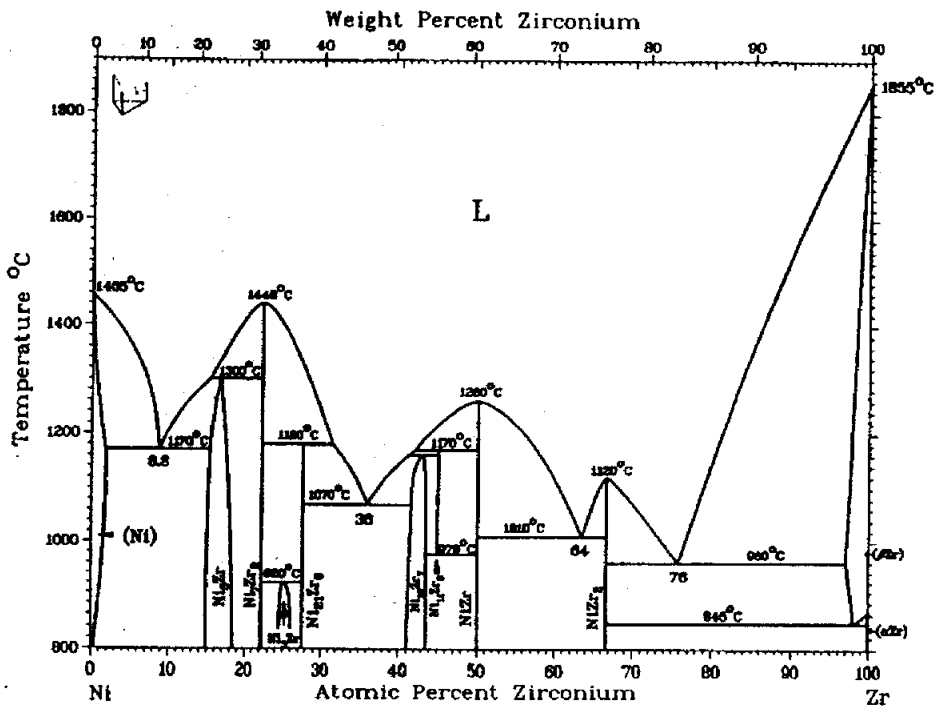


Fig. 4.1 Equilibrium phase diagram of Ni-Zr system ⁽⁶³⁾

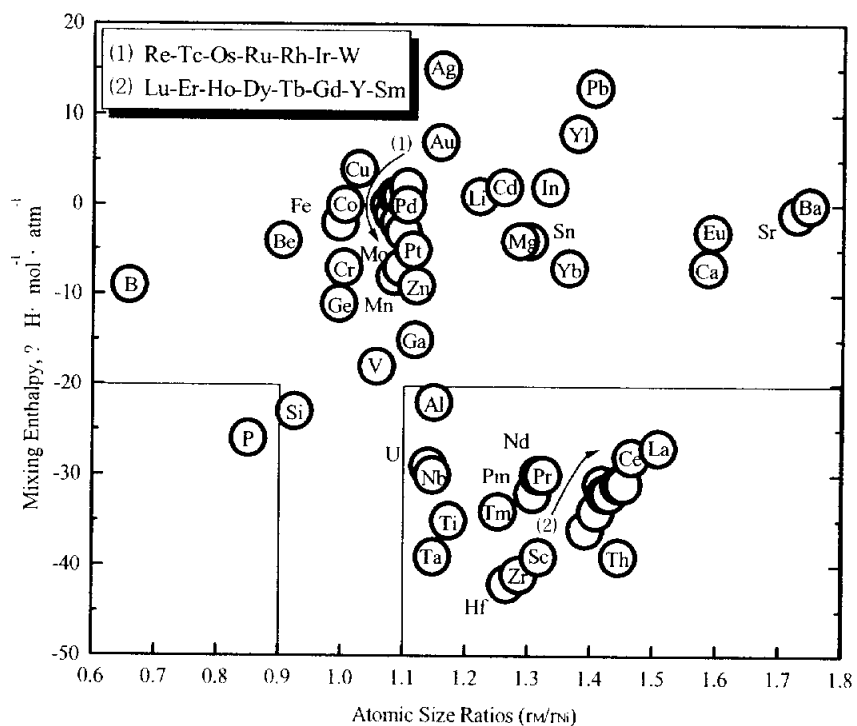


Fig. 4.2 Relations between the mixing enthalpies of Ni-M atomic pairs and the atomic size ratios of r_M/r_{Ni}

4.1 Ni-Zr 합금의 비정질형성능에 Ti, Nb첨가의 영향

비정질형성능을 평가하는 데 있어 제2장 이론적 배경에서 고찰한 바와 같이 경험적으로 이용되는 주요 요소인 ΔT_x , T_{rg} 가 있는 데, 합금의 용점을 낮추는 것이 비정질형성에 있어 가장 큰 영향을 미칠 것으로 사료되어 ΔT_x 값 보다는 T_m^l 과 T_{rg} 값으로 비정질형성능을 고찰하였다.

Fig. 4.3은 Ni-Zr 2원계 합금과 여기에 Ti, Nb을 첨가했을 경우 T_m^l 의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4.3에 나타낸 것처럼 Ni-Zr 2원계 합금의 Zr과 전을고용하는 Ti을 Zr의 치환원소로 첨가하면 Ni-Zr 2원계의 T_m^l 인 1359K 보다 Ti을 첨가한 Ni-Zr-Ti 3원계의 경우 Ti 첨가량의 변화에 따라 $Ni_{64}Zr_{20}Ti_{16}$ 합금과 $Ni_{62}Zr_{20}Ti_{18}$ 합금에서 각각 1293K과 1289K으로 T_m^l 이 60K 이상 낮아짐을 알 수 있었다.

그러나 Ni-Zr-Ti 3원계에 Nb을 첨가했을 때는 $Ni_{59}Zr_{19}Ti_{17}Nb_5$ 합금과 $Ni_{59}Zr_{17}Ti_{15}Nb_9$ 합금에서 각각 1343K과 1360K으로 오히려 T_m^l 이 낮아지는 경향을 나타냈다.

한편 Ni-Zr 2원계 합금과 여기에 Ti, Nb을 첨가했을 경우의 T_{rg} 값은 $Ni_{64}Zr_{20}Ti_{16}$ 합금과 $Ni_{62}Zr_{20}Ti_{18}$ 합금이 모두 0.627로 나타난 것에 비해 $Ni_{59}Zr_{19}Ti_{17}Nb_5$ 합금에서 0.601로 더 낮아짐을 알 수 있었다(Table 4.1). Ni-Zr-Ti 3원계에서 다원계화 하기 위해 Nb을 첨가해 보았으나, 이런 결과가 나타난 이유는 Nb의 용점이 상대적으로 높기 때문인 것으로 사료된다.

Table 4.1 T_g , T_x and ΔT_x obtained by DSC and T_m^s , T_m^l and T_{rg} obtained by DTA in Ni-Zr, Ni-Zr-Ti and Ni-Zr-Ti-Nb system

Specimen Number	Alloy	T_g (K)	T_x (K)	ΔT_x (K)	T_m^s (K)	T_m^l (K)	T_{rg}
(a)	Ni ₆₄ Zr ₃₆	·	·	·	1341	1359	·
(b)	Ni ₆₄ Zr ₂₀ Ti ₁₆	811	845	34	1272	1293	0.627
(c)	Ni ₆₂ Zr ₂₀ Ti ₁₈	808	846	38	1267	1289	0.627
(d)	Ni ₅₀ Zr ₁₉ Ti ₁₇ Nb ₅	807	832	25	1288	1343	0.601

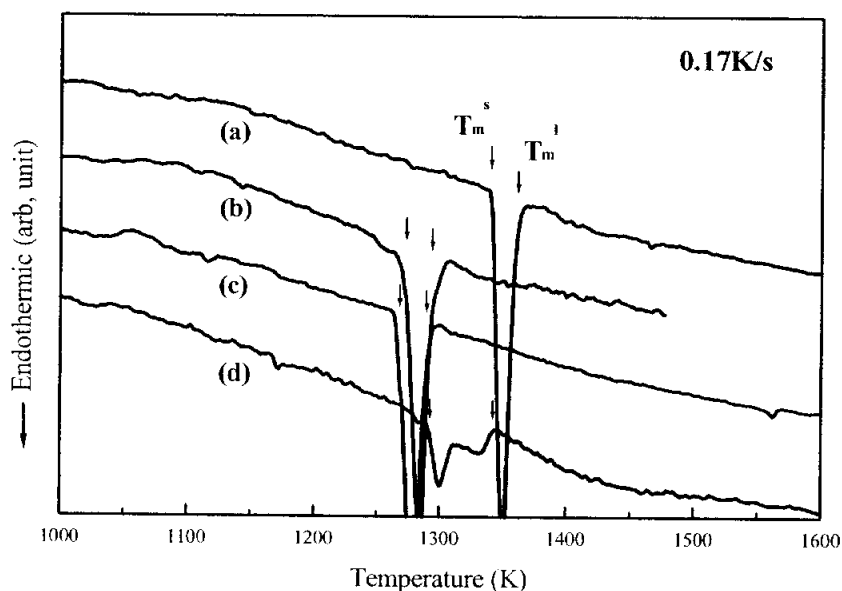


Fig. 4.3 DTA curves of amorphous alloys, performed at a heating rate of 0.17K/s in Ni-Zr, Ni-Zr-Ti and Ni-Zr-Ti-Nb system - (a)Ni₆₄Zr₃₆(b)Ni₆₄Zr₂₀Ti₁₆(c)Ni₆₂Zr₂₀Ti₁₈(d)Ni₅₀Zr₁₉Ti₁₇Nb₅

4.2 Ni-Zr-Ti 합금의 비정질형성능에 Ge첨가의 영향

Table 4.1에서 알 수 있는 바와 같이 T_m^1 이 비교적 낮은 $Ni_{64}Zr_{20}Ti_{16}$ 과 $Ni_{62}Zr_{20}Ti_{18}$ 3원계 합금의 비정질형성능을 향상시키기 위해 Ge을 Ni에 치환시켜, 각 조성별 열적 성질의 변화를 고찰하였다.

Ge의 양을 변화시킨 $Ni_{64-x}Zr_{20}Ti_{16}Ge_x$ 와 $Ni_{62-x}Zr_{20}Ti_{18}Ge_x$ ($x=0,1,3,5$) 합금을 급속응고법으로 리본시편을 만들어 X 선 회절분석한 결과가 Fig. 4.4이다. Fig. 4.4에서 알 수 있는 바와 같이 어느 조성에서도 결정상으로 여겨지는 회절 피크는 관찰되지 않았고, $2\theta=35\sim 50^\circ$ 범위에서 전형적인 비정질상 패턴이 나타나 모두 비정질상을 형성했음을 알 수 있었다.

Fig. 4.5는 Ge의 양을 변화시킨 $Ni_{64-x}Zr_{20}Ti_{16}Ge_x$ 와 $Ni_{62-x}Zr_{20}Ti_{18}Ge_x$ ($x=0,1,3,5$)합금을 급속응고법으로 제조된 리본시편의 DSC 분석결과이다. 여기에서 모든 시편에서 T_g 와 T_x 가 나타나 비정질상이 형성되었음을 알 수 있었고, Ge 첨가량이 1, 3, 5 at%로 증가함에 따라 T_x 가 증가하는 경향을 나타냈다. 비정질형성능이 평가할 수 있는 T_g 와 T_x 와의 간격, 즉 과냉각 액체영역이 Ge 5at%인 $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Ge_5$ 합금에서 59K임을 알 수 있었다. Fig. 4.6은 각 조성의 T_m^1 와 T_m^s 를 알아보기 위한 DTA 분석결과이다. Ge을 첨가함에 따라 T_m^1 이 $Ni_{64}Zr_{20}Ti_{16}$ 3원계일 때와 큰 차이가 없었으나, Ge이 3, 5at% 첨가된 경우 T_{rg} 가 각각 0.636, 0.634으로 비교적 큰 값을 가짐을 알 수 있었다.

Fig. 4.7은 $Ni_{62}Zr_{20}Ti_{18}$ 3원계 합금에 Ge을 1, 3, 5at% 첨가한 리본시편의 X-선 회절분석결과이다. 모든 시편에서 결정으로 보이는 피크는 발견되지 않았고, 완만한 비정질패턴이 나타났다.

Fig. 4.8은 $Ni_{62}Zr_{20}Ti_{18}$ 3원계 합금에 Ge을 1, 3, 5at% 첨가한 리본

시편의 DSC 분석결과를 나타낸 것이다. Ge양을 1, 3, 5at% 로 증가시키면 따라 T_x 는 조금씩 증가하는 경향을 보였으며, 3at% Ge을 첨가한 $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{18}Ge_3$ 합금에서 ΔT_x 가 58K임을 나타냈다.

Fig. 4.9는 $Ni_{62}Zr_{20}Ti_{18}$ 3원계 합금에 Ge을 1, 3, 5at% 첨가한 리본시편의 DTA 분석결과이다. $Ni_{62}Zr_{20}Ti_{18}$ 3원계일 때 보다 Ge을 첨가함에 따라 T_m^1 이 20K~30K 정도 더 높아져서 T_{rg} 값 또한 더 낮은 값을 나타냈다. Table 4.2에 $Ni_{64}Zr_{20}Ti_{16}$ 와 $Ni_{62}Zr_{20}Ti_{18}$ 의 3원계 합금에 Ge을 첨가한 각 조성에서의 T_g 와 T_x 및 T_{rg} 를 정리하였다.

Fig. 4.10에 나타낸 ΔT_x 는 $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Ge_5$ 와 $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{18}Ge_3$ 합금에서 각각 59K 및 58K의 ΔT_x 값을 가지나 $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{18}Ge_3$ 합금의 경우 T_m^1 이 높아 T_{rg} 값이 다른 조성에 비해 낮았다. 반면에 Fig. 4.11(a), (b)에 나타낸 것처럼 T_m^1 및 T_{rg} 값은 $Ni_{61}Zr_{20}Ti_{16}Ge_3$ 와 $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Ge_5$ 합금일 때 T_m^1 이 가장 낮고(a), T_{rg} 값이 각각 0.636과 0.634(b)로 가장 높았다. 이러한 결과로 인하여 Ge을 첨가한 $Ni_{61(59)}Zr_{20}Ti_{16}Ge_{3(5)}$ 4원계 합금이 Ni-Zr-Ti 3원계 합금보다 더 우수한 비정질형성능을 가질 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 4.12는 상기에서 언급한 바와 같이 T_{rg} 값이 각각 0.636과 0.634(b)로 가장 높았던 $Ni_{61}Zr_{20}Ti_{16}Ge_3$ 합금과 $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Ge_5$ 합금을 injection casting 하여 제조한 직경 1mm 벌크합금의 X-선 회절분석 결과로 전형적인 비정질상의 회절패턴을 나타낸 것으로 보아, 벌크합금이 비정질상을 가진 비정질합금임을 확인할 수 있다.

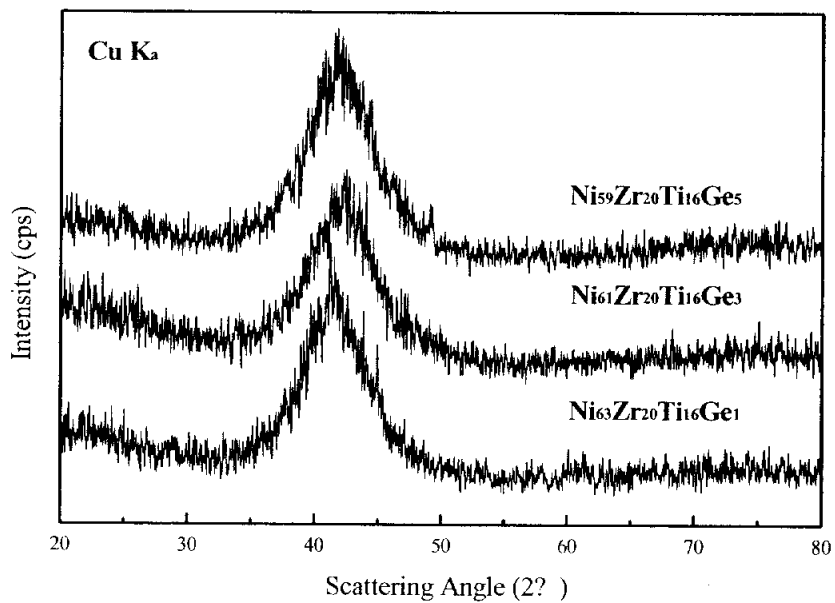


Fig. 4.4 XRD patterns of $\text{Ni}_{64-x}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_x$ ($x=1, 3, 5$) amorphous alloys obtained by melt-spun

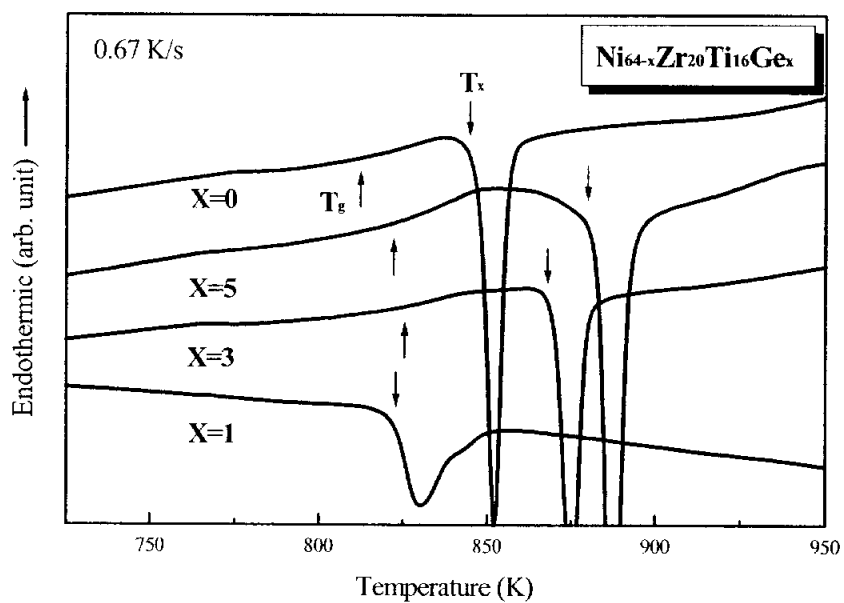


Fig. 4.5 DSC curves of $\text{Ni}_{64-x}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_x$ ($x=0, 1, 3, 5$) amorphous alloys obtained by melt-spun, performed at a heating rate of 0.67 K/s

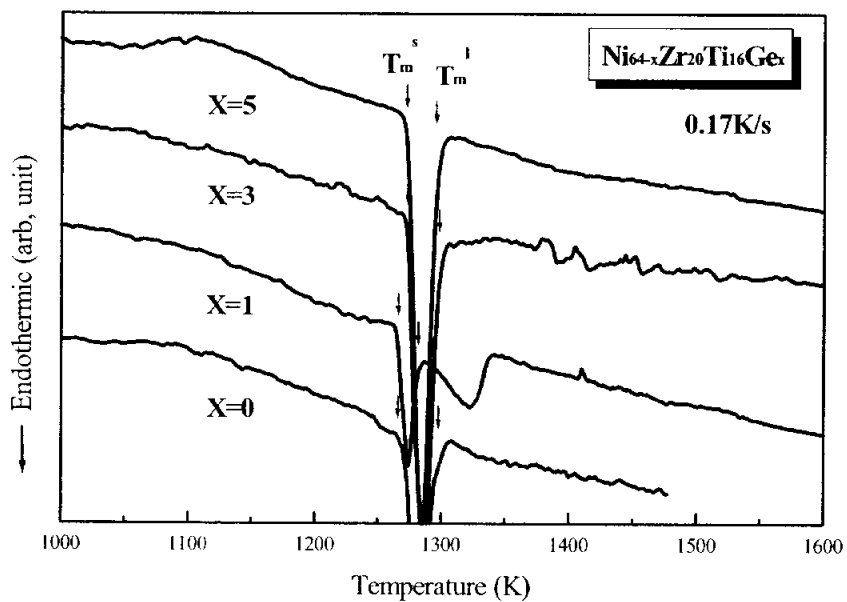


Fig. 4.6 DTA curves of $\text{Ni}_{64-x}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_x$ ($x=0, 1, 3, 5$) amorphous alloys, performed at a heating rate of 0.17 K/s

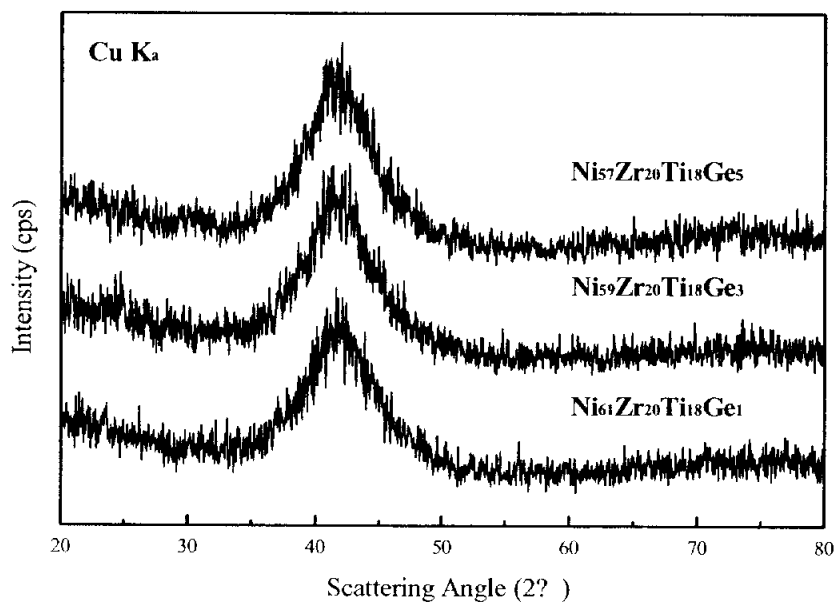


Fig. 4.7 XRD patterns of $\text{Ni}_{62-x}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{18}\text{Ge}_x$ ($x=1, 3, 5$) amorphous alloys obtained by melt-spun

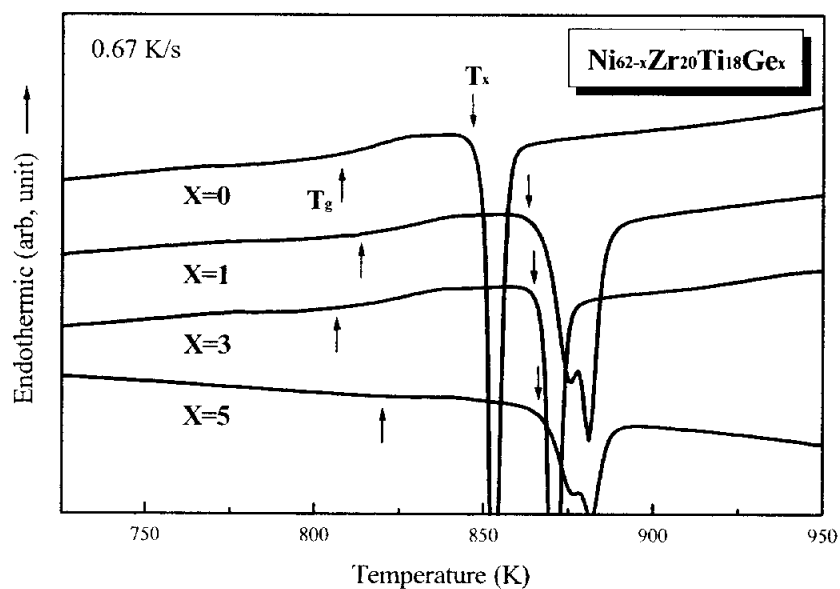


Fig. 4.8 DSC curves of $\text{Ni}_{62-x}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{18}\text{Ge}_x$ ($x=0, 1, 3, 5$) amorphous alloys obtained by melt-spun, performed at a heating rate of 0.67 K/s

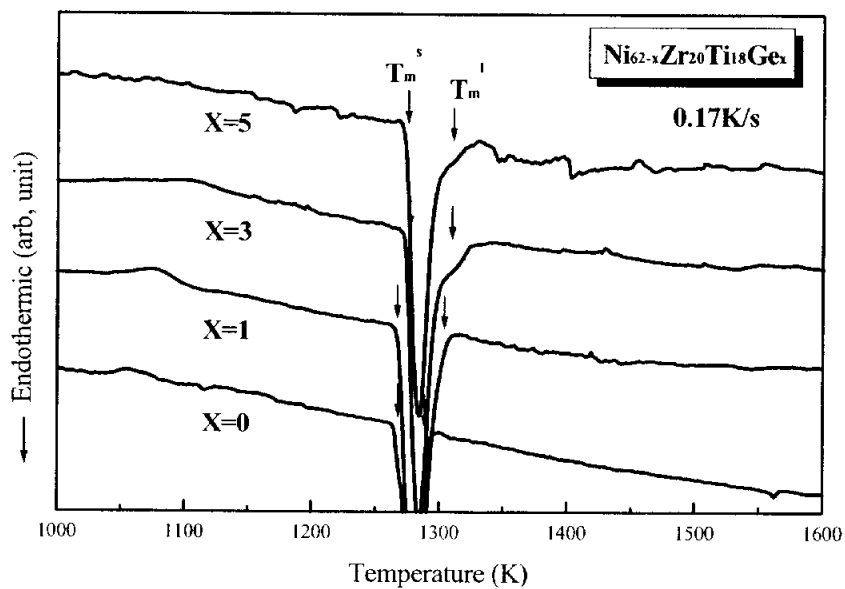


Fig. 4.9 DTA curves of $\text{Ni}_{62-x}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{18}\text{Ge}_x$ ($x=0, 1, 3, 5$) amorphous alloys, performed at a heating rate of 0.17 K/s

Table 4.2 Thermodynamical data(T_g , T_x , ΔT_x , T_m^s , T_m^l and T_{rg}) obtained by DSC and DTA for $Ni_{64-x}Zr_{20}Ti_{16}Ge_x$, $Ni_{62-x}Zr_{20}Ti_{18}Ge_x$ ($X=0, 1, 3, 5$) alloys

Specimen Number	Alloy	$T_g(K)$	$T_x(K)$	$\Delta T_x(K)$	$T_m^s(K)$	$T_m^l(K)$	T_{rg}
1	$Ni_{64}Zr_{20}Ti_{16}$	811	845	34	1272	1293	0.627
	$Ni_{63}Zr_{20}Ti_{16}Ge_1$	789	822	33	1265	1280	0.616
	$Ni_{61}Zr_{20}Ti_{16}Ge_3$	825	868	43	1273	1297	0.636
	$Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Ge_5$	821	880	59	1273	1295	0.634
2	$Ni_{62}Zr_{20}Ti_{18}$	808	846	38	1267	1289	0.627
	$Ni_{61}Zr_{20}Ti_{18}Ge_1$	813	863	50	1267	1304	0.623
	$Ni_{59}Zr_{20}Ti_{18}Ge_3$	806	864	58	1272	1325	0.608
	$Ni_{57}Zr_{20}Ti_{18}Ge_5$	819	866	47	1273	1326	0.618

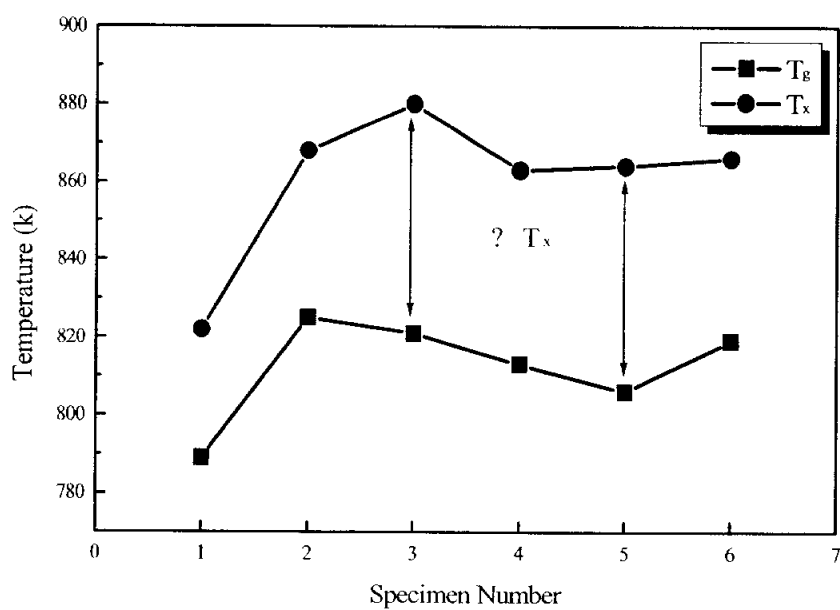


Fig. 4.10 Changes of T_g , T_x with specimen number of $Ni_{64-x}Zr_{20}Ti_{16}Ge_x$, $Ni_{62-x}Zr_{20}Ti_{18}Ge_x$ ($x=1, 3, 5$) amorphous alloys by melt-spun

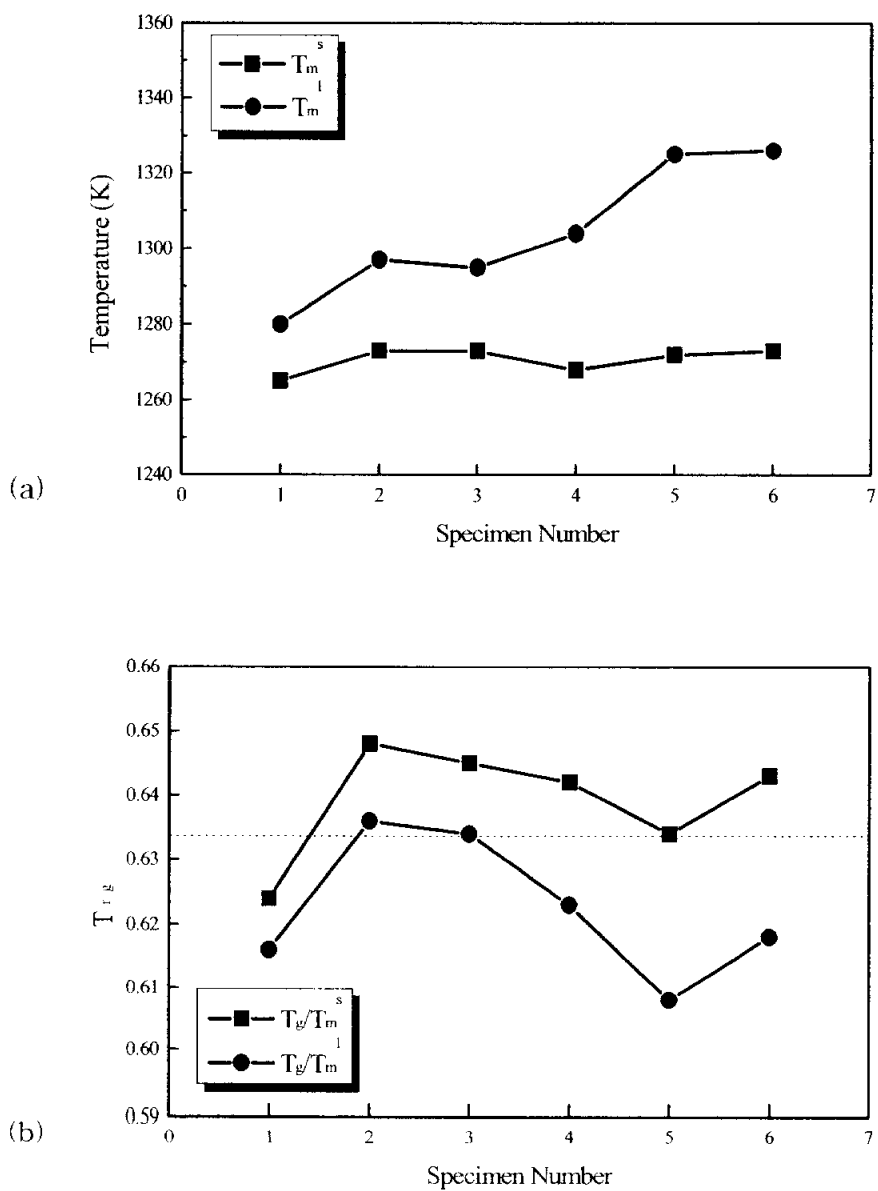


Fig. 4.11 Changes of (a) T_m^l , T_m^s and (b) T_{rg} (T_{rg}/T_m^s , T_{rg}/T_m^l) with specimen number of $Ni_{64-x}Zr_{20}Ti_{16}Ge_x$, $Ni_{62-x}Zr_{20}Ti_{18}Ge_x$ ($X=1, 3, 5$) amorphous alloys

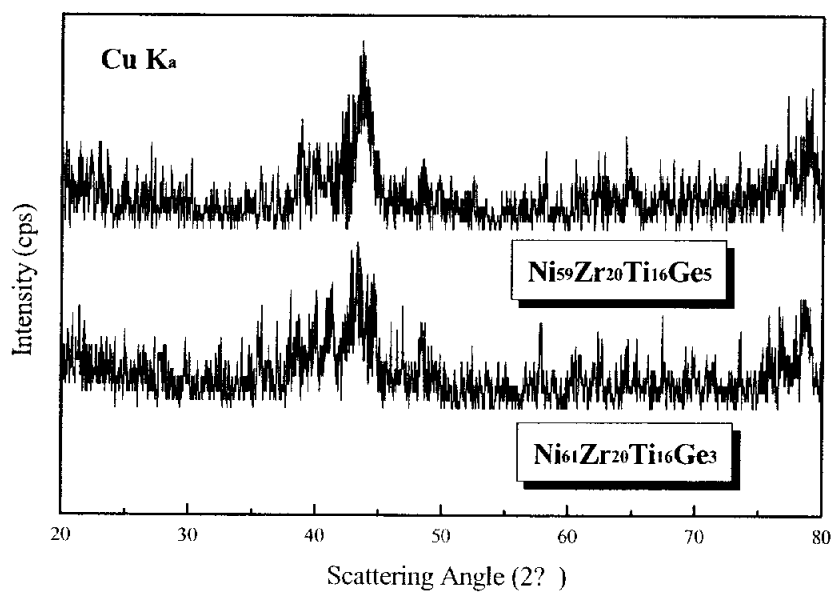


Fig. 4.12 XRD patterns of $\text{Ni}_{61-x}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_x$ ($x=3, 5$) bulk amorphous alloys obtained by injection casting

4.3 Ni-Zr-Ti-Ge 벌크 비정질합금의 기계적 성질평가

T_{rg} 값이 각각 0.636과 0.634(b)로 가장 높았던 $Ni_{61}Zr_{20}Ti_{16}Ge_3$ 합금과 $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Ge_5$ 합금을 injection casting 하여 제조한 직경 1mm 벌크 합금의 경도값은 $Ni_{61}Zr_{20}Ti_{16}Ge_3$ 합금에서 $H_v=635$, $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Ge_5$ 합금에서 $H_v=667$ 로 측정되었다. 측정된 경도값은 $H_v=3\sigma_y^{[61]}$ 을 이용하여 비정질합금의 항복강도(Yield Strength, σ_y) 값을 환산한 결과 $Ni_{61}Zr_{20}Ti_{16}Ge_3$ 합금과 $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Ge_5$ 합금이 각각 $\sigma_y=2.12GPa$, $\sigma_y=2.22GPa$ 로 나타났고, 또한 $E/\sigma_y=50^{[62]}$ 로부터 환산한 영률(Young's Modulus, E)은 각각 $E=106GPa$, $E=111GPa$ 을 나타냄으로서 Fig. 4.13 및 Fig. 4.14에서와 같이 기존에 알려진 Al합금이나 Ti합금, 스테인리스강의 값보다 훨씬 더 높은 것으로 나타났다.

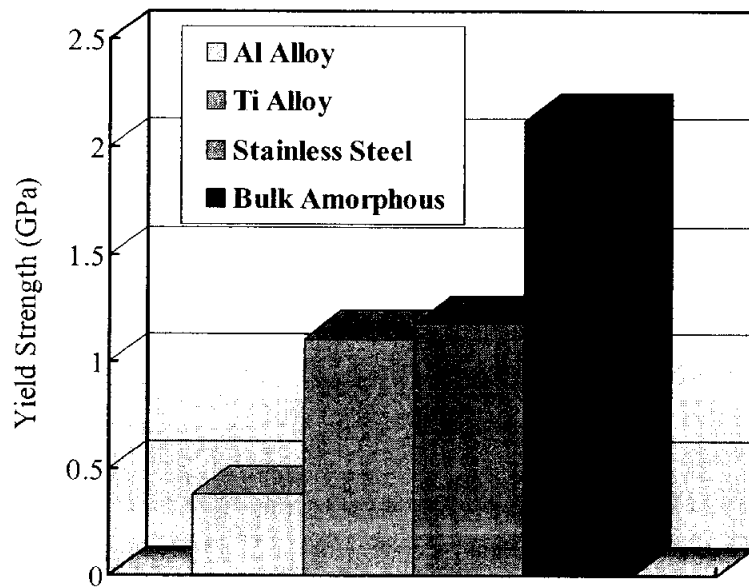


Fig. 4.13 Comparison Yield Strength(σ_y) in Al alloy, Ti alloy, Stainless steel and Ni-Zr Ti Ge bulk amorphous alloys

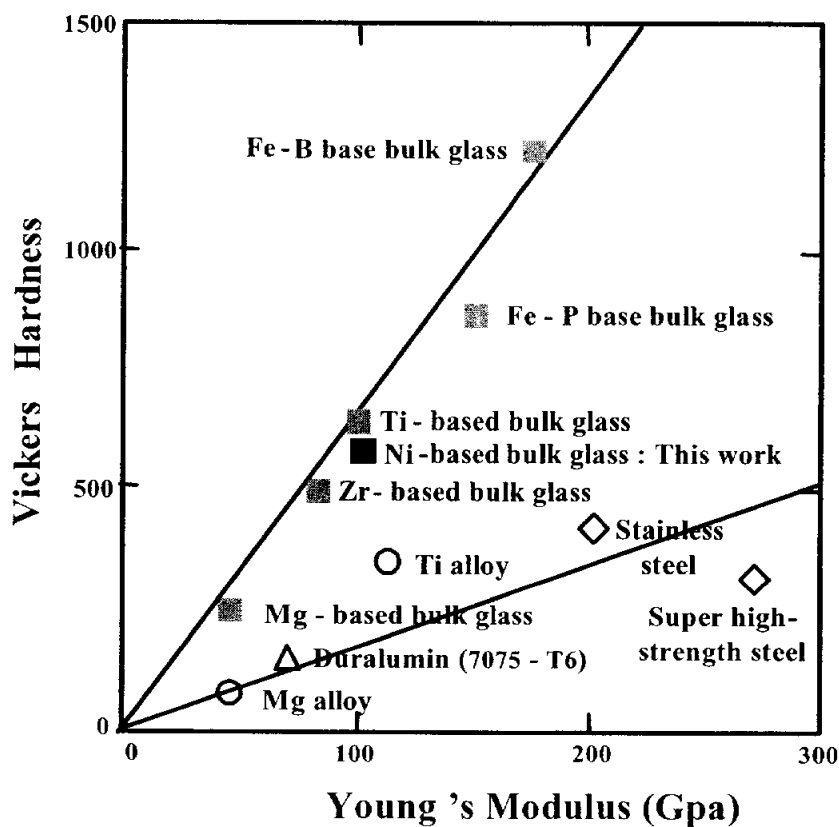


Fig. 4.14 Relationship between Vickers hardness(H_v) and Young's Modulus for reference alloys and Ni-based bulk amorphous alloy of This work^[30]

제 5 장 결 론

본 연구에서는 깊은 공정조성, 원자반경의 차이 및 음의 혼합열을 고려하여 Ni-Zr-Ti 3원계 합금과 Ni-Zr-Ti-Nb 4원계 합금에 Ge를 첨가함으로써 비정질 합금을 제조하였다.

1. Ni-Zr 2원계 합금에 Ti를 첨가한 $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}$ 합금과 $\text{Ni}_{62}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{18}$ 합금에서 T_m 값이 각각 1293K과 1289K으로 Ni-Zr 2원계의 T_m 값인 1359K 보다 60K 이상 낮게 나타났다.
2. Ni-Zr-Ti 3원계 합금에 Ge를 첨가한 $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_3$ 합금과 $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_5$ 합금의 경우 T_{rg} 값이 각각 0.636과 0.634로 Ni-Zr-Ti 3원계의 T_{rg} 값 0.627보다 다소 높게 나타났다.
3. T_{rg} 값이 각각 0.636과 0.634인 $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_3$ 합금과 $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_5$ 합금을 injection casting 하여 직경 1mm의 벌크 비정질합금을 제조할 수 있었다.
4. Injection casting 하여 제조된 직경 1mm의 벌크 비정질합금인 $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_3$ 합금과 $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Ge}_5$ 합금의 경도값을 측정한 결과 각각 $H_v=635$ 와 $H_v=667$ 로 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] A.Brenner, G.Riddel : J. Res. Nat'l Bur. Std., 39 (1947) 385
- [2] A.Brenner, D.E.Couch, E.K.Williams : J. Res. Nat'l Bur. Std., 44 (1950) 109
- [3] W.Buckel, R.Hilsch : Z. Phys., 138 (1954) 109
- [4] W.Klement, R.H.Willens, P.Duwez : Nature. 187 (1960) 809
- [5] A.Inoue, A.Kitamura, T.Masumoto : J. Mater. Sci., 18 (1983) 753
- [6] A.Inoue, A.Kitamura, T.Masumoto : Mater. Trans., JIM, 20 (1979) 40
- [7] M.Nose, T.Masumoto : Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., (1980) A-28, 222
- [8] A.Inoue, K.Koboyashi, T.Masumoto : Proc. conf. on Metallic Glasses, Sci. Tech., Budapest, (1980) 217
- [9] K.Yamauchi, Y.Nakagawa : Jpn. J. Appl. Phys., 10 (1971) 1730
- [10] A.Inoue, A.Kitamura, T.Masumoto : J. Mater. Sci., 16 (1981) 1895
- [11] M.Naka, K.Hashimoto, T.Masumoto : J. Non-Cryst. Solids, 34 (1979) 257
- [12] X.Wang, I.Yoshii, A.Inoue, Y.H.Kim, L.B.Kim : Mater. Trans. JIM, 40 (1999) 1130
- [13] R.Akatsuka, T.Zhang, H.Koshiba, A.Inoue : Mater. Trans. JIM, 40 (1999) 258-261
- [14] S.Yi, J.K.Lee, W.T.Kim, D.H.Kim : J. Non-Cryst. Solids, 291 (2001) 132-136
- [15] S.Yi, T.G.Park, D.H.Kim : J. Mater. Res., (2000) 15, 2425
- [16] T.G.Park, S.Yi, D.H.Kim : Scripta Mater, (2000) 43, 109
- [17] M.S.Kim : Hwahak Konghak, vol.19, No 2, (1981) 75
- [18] D.Y.Lee, K.S.Park : J. Korea. Inst. Met. & Mater., Vol.31, No.8 (1993)
- [19] O.N.Senkov, D.B.Miracle : Mater. Res. Bul., 36 (2001) 2183
- [20] 桑野幸徳, 아몰퍼스-불가사의한 비정질 물질, (1987) 진파출판사
- [21] L.Wang, C.Li, A.Inoue : Mater. Trans. Vol.42, No.5 (2001) 886-889

- [22] H.S.Chen : Acta. Met., 22 (1974) 1505
- [23] B.G.Bagley, F.J.Disalvo : Amorphous Magnetism (H.O.Hooper, A.M.Degraf, eds.) New York, Plenum, (1973) 143
- [24] H.W.Kui, A.L.Greer, D.Turnbull : Appl. Phys. Lett., 45 (1984) 615
- [25] H.W.Kui, D.Turnbull : Appl. Phys. Lett., 47 (1985) 769
- [26] R.Willnecker, K.Wittmann, G.P.Gorler : J. Non-Cryst. Solids, 156-158 (1993) 450
- [27] 김문철, 남궁정, 이기안, 재료마당, 14 (2), (2001) 비정질 합금의 기술동향
- [28] A.Inoue, T.Zhang, T.Masumoto : Mater. Trans., JIM, 30 (1989) 965
- [29] A.Inoue, H.Yamaguchi, T.Zhang, and T.Masumoto : Mater. Trans., JIM, 31 (1990) 104
- [30] A.Inoue, T.Zhang, T.Masumoto : Mater. Trans., JIM, 31 (1990) 177
- [31] A.Inoue, N.Nishiyama, K.Amiya, T.Zhang, T. Masumoto : Mater. Lett., 19 (1994) 131
- [32] K.Amiya, N.Nishiyama, A.Inoue, T.Masumoto : Mater. Sci. Eng., A179/A180 (1994) 692
- [33] Y.J.Kim, R.Busch, W.L.Johnson, A.J.Rulison, W.K.Rhim : Appl. Phys. Lett., 65 (1994) 2136
- [34] D.H.Kim : Symposium on Nanotechnology, (2002)
- [35] D.Y.Lee : Korea. University, 상변태심포지엄. 대한금속학회 (1992)
- [36] 주웅진 : J. Korean Institute of Metals, Vol.18, No.4, (1980) 283
- [37] M.H.Cohen, D.Turnbull : J. Chem. Phys., 31 (1959) 1164
- [38] D.Turnbull, M.H.Cohen : J. Chem. Phys., 34 (1961) 120
- [39] W.Kauzmann : Chem. Rev., 43,216
- [40] Jerzy Zarzycki : Materials Science and Technology (Vol.9, Glasses and Amorphous Materials), (1991) 124
- [41] H.Scholze : Reactivity of Solids, J. S. Anderson, M. W. Roberts, F. S. Stone (Eds.), Chapman and Hall, London (1972) 160
- [42] J.H.Perepezko, J.S.Paik : J. Non-Cryst. Solids, 61 (1984) 113
- [43] W.Kauzmann : Chem. Rev., 43, (1948) 219

- [44] E.Nassif, P.Lamparter, B.Sedelmeyer, S.Steeb : Z. Naturf., A38 (1983) 1093
- [45] H.A.Davies, B.GLewis : Scripta. Met., 9, (1975) 1107
- [46] D.E.Polk, B.C.Giessen : Metallic Glasses. J. J. Gilman, H. J. Leamy (Eds.), American Society of Metals, Metals Park, Ohio, (1978) 1
- [47] H.A.Davies : Amorphous Metallic Alloy, F. E. Luborsky (Ed.), Butter-worths, London, (1983) 8
- [48] A.Inoue : Mater. Trans. JIM, 36, (1995) 866
- [49] A.Inoue : Mater. Sci. Forum, 179-181 (1995) 691
- [50] A.Inoue : Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A42 (1996) 1
- [51] A.Inoue : Proc. Japan Acad., 73B (1997) 19
- [52] A.Inoue : Mater. Sci. Eng., A226-228, (1997) 357
- [53] D.R.Uhlmann : in Materials Science Research, Vol. 4 (Plenum, New York, 1969)
- [54] D.Turnbull : Contemp. Phys., 1, (1969) 473
- [55] W.J.Boettinger : in Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys, B.H.Kear, B.C.Giessen, M.Cohen (eds.) (North Holland, 982) 15
- [56] D.Turnbull : Contemp. Phys., 10,47
- [57] A.Takeuche, A.Inoue : Mater. Trans. JIM, 41 (2000) 1372
- [58] 最新 理化学大辞典, 法経出版社, 180,227-228, 706-707, 1065 (1992)
- [59] <http://www.chemicool.com>
- [60] D.Turnbull : J. Chem. Phys., 66, (1962) 609
- [61] A.Inoue, A.Kato, T.Zhang, S.G.Kim, T.Masumoto : Mater. Trans., JIM, 32 (1991) 609
- [62] A.Inoue, T.Masumoto : U.S. Patent 5,032,190 (July 1991)
- [63] ASM : "Binary Phase Diagram", Vol. 2 (1986) 1850

감사의 글

세월의 덧없음을 다시 알게 해준 2년이란 세월이 흘렀습니다. 많은 추억과 애틋함이 있었습니다. 많은 사람들이 머릿속을 스쳐 지나갑니다. 그 추억들과 사람들을 잊고 싶지 않습니다. 이 느낌을 가슴 깊이 새기고 또 새길 것입니다.

제 인생의 MENTOR 이시자, 본 논문이 완성되기까지 정말 끊임없는 관심을 가져주시고 아낌없이 지도를 해주신 정해용 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 진지한 토론과 실험하는데 있어 물심양면으로 많은 도움을 주신 김성규 교수님과 배차현 교수님께도 깊은 감사드립니다. 또한 바쁘신 와중에도 완성도 높은 논문이 되도록 논문심사에 아픈 곳만을 짚어 주신 권해웅 교수님, 정호신 교수님, 최희락 교수님, 항상 칭찬과 격려로 사기를 북돋워주신 박화순 교수님, 남기우 교수님, 박찬 교수님, 카리스마 넘치시는 문창권 교수님, 김부안 교수님, 잠깐 지나치는 순간에도 저를 염려해주신 안병현 교수님께도 감사드립니다.

2년동안 한술밥을 먹으면서 서로 힘이 되어주고, 평생 잊지 못할 추억을 남겨준 사랑스런 내 짝지 김미혜, 후배사랑이 무엇인지 보여준 믿음직스런 우리 해철이 선배랑, 동건이 선배, 실험실에 관련된 일이라면 만사 제쳐두고 도와준 우리 동기 규용이, 소심하고 장난이 심해도 친구처럼 편하고 착한 준호 선배, 툭툭거리면서도 부탁이라면 모두 들어준 해수 선배, 구박하면서도 시간 날 때마다 가르쳐준 컴퓨터 도우미 안영준, 부탁할 때마다 싫은 내색 한번 안하고 도와줬던 착한 성덕이 선배, 종래 선배, 내 짝지의 영원한 짝지 재원이 선배, 그 외 01학번 대학원 동기 선배들, 96학번 동기들 모두 감사합니다.

마지막으로 하나밖에 없는 딸, 밖에 내놓고 걱정이 많으셨지만 항상 저를 믿어주시고 옳은 길로 갈 수 있도록 큰 등대가 되어주신 사랑하는 부모님, 서울서 고생 많은 상민이, 누나를 위해 용돈 털어서 맛있는 것 많이 사준 막내 정민이, 사회생활 하느라 힘든데도 옆에서 격려해주신 친구 혜숙이, 밝게 사는 법을 가르쳐준 정미, 자신이 선택한 길을 묵묵히 헤쳐나가는 민희에게도 감사드립니다. 그 외 많은 도움을 주신 분들에게도 감사의 말씀을 드립니다.

2001년 2월

조 애 령