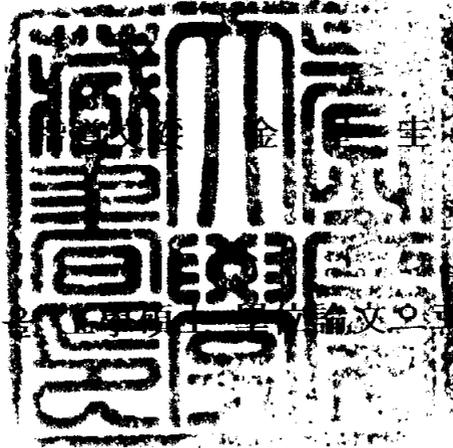


工学碩士 學位論文

Zr-Ti-Cr-Cu-Ni-Al 비정질 합금의
제조와 기계적 성질



이 論文을 提出함

2003年 2月

釜慶大學校 大學院

生産加工工學科

姜宗太

姜宗太의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002年 12月 26日

主 審	工學博士	方 國 守
委 員	工學博士	金 星 圭
委 員	工學博士	李 吉 根



목 차

Abstract

1. 서론	1
2. 이론적 배경	6
2.1 비정질 합금의 특성	6
2.2 합금조성의 선택	7
2.3 비정질 형성능	10
3. 실험방법	14
3.1 모합금의 제조	14
3.2 급속응고장치를 이용한 리본의 제조	14
3.3 급속응고장치를 이용한 벌크의 제조	18
3.4 열처리를 이용한 리본 시료의 열처리	18
3.5 X-선 회절분석	22
3.6 열분석	22
3.7 경도시험	23
3.8 압축시험	23
3.9 SEM 관찰	23
4. 실험결과 및 고찰	24
4.1 리본의 제조 및 특성	24
4.1.1 리본의 제조	24
4.1.2 리본의 특성	24
4.2 금형주조된 벌크의 제조 및 특성	35

4.2.1 벌크의 제조	35
4.2.2 X-선 회절분석	35
4.2.3 열분석	40
4.2.4 경도측정	44
4.2.5 압축시험평가	47
5. 결론	50
6. 참고문헌	51

**Production and Mechanical properties of Zr-Ti-Cr-Cu-Ni-Al
Amorphous alloys.**

Jong-Tae Kang

*Department of Production and Joining Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

The aim of this research is to manufacture the bulk amorphous alloys based in Zr-Ti-Cr-Cu-Ni-Al system and to study mechanical properties. Base metal was Zr-Cu eutectic alloy and was manufactured using the vacuum arc melting process. Ti, Cr, Ni and Al were systematically added to base metal. ribbons were produced by a single roll process and the bulk amorphous alloy is produced using a Cu-mold casting method. XRD, DSC and DTA tests were carried out and microhardness and compressive strength were measured using microhardness tester and UTM(Universal Testing Machine), respectively. Typical amorphous halo pattern showed in the produced ribbons. ΔT_x test results showed that the values were increased by adding Ni and Al. Among eight compositions prepared, three alloys became bulk amorphous alloys. In the three bulk amorphous alloy systems, the ΔT_x of the two were 75 and that of the other one was 79 and T_{rg} of the three were 0.60. The microhardness value of the ribbons were in the range of between MHv 421.3 to 460.8 and those of the bulk alloys were MHv 472.0 to 582.0. The compressive strength and strain of produced bulk amorphous alloys were about 1.83GPa and 0.12%, respectively.

제 1 장 서 론

세계정세의 급속한 변화와 더불어 현재는 자원의 시대를 넘어선 기술의 시대이다. 자원의 한계가 눈앞에 다가오면서 금속소재도 이전 새로운 기능성 신소재의 개발이 필요하게 되었다. 비정질 재료는 결정질 고체에서는 얻기 어려운 특이한 성질을 가지며, 비정질 합금은 이러한 신소재로써 주목을 받고 있다. 일반적으로 금속, 무기질 재료 등은 상온에서 결정상태를 나타내지만, 액체 또는 기체상에서 급냉하여 고체가 될 경우에는 결정핵 생성의 시간적 여유가 없기 때문에 그 물질을 구성하는 원자 배열이 결정과는 달리 무질서한 상태가 되는데 이것을 비정질 또는 아몰퍼스라 한다. 이러한 액체상태와 같은 무질서한 원자구조를 가지는 비정질 합금은 결정질 합금에 비해 고강도, 고내식성, 고투자율 등 기계적, 화학적, 전기적으로 우수한 특성을 나타낸다. 비정질 합금의 특성과 용도에 대해서는 표 1에 나타내었다.

1960년 Caltec(California Institute of Technology)의 P. Duwez 교수가 Au-Si 합금을 이용하여 액상에서 10^6K/s 이상의 급속응고법으로 최초로 비정질 상을 얻는데 성공⁽²⁾하였으며, 비정질 금속의 구조해석과 상변태에 관한 연구가 시작되었다. 1971년 Masumoto와 Turnbull 등에 의해서 리본 형태의 연속주조가 가능하게 되었으며, 이로써 비정질 금속에 대한 물성의 연구가 시작되었다. 하지만 비정질 제조시에 빠른 냉각속도가 필요하였으므로 제조되는 형상도 리본, 박막, 분말에 한정되었다. 이것은 응고시 핵생성속도가 높은 금속재질이므로 상당히 빠른 냉각속도가 필요하기 때문이며, 이러한 문제점을 해결하고 비정질 합금을 보다 적극적으로 응용하기 위해서는 급속응고법이 아닌 전통적인 주조법에 의해서도 비정질 벌크 합금을 제조할 수 있을 정도의 우수한 비정질 형성능을 가지며, 또한 높은 결정화 온도를 가지고 있는 새로운 비정질 합금이 개발되지 않으면 안된다.

이러한 문제들을 해결하기 위한 방법으로 다원계 합금을 제조하게 되는데 그 이유는 특성의 향상을 기하고, 보다 안정적인 구조로 만들기 위해서이다. 다원계 합금으로 비정질을 제조하게 되면 원자직경이 다

르고, 합금시 혼합열이 음의 수치를 갖는 원자가 혼재하여 조밀 충전도가 높은 무질서 구조를 가짐으로써 높은 과냉각 액체에서 고상과 액상의 계면 에너지가 증가하여 결정의 핵생성이 곤란하게 된다. 또한, 다성분계의 과냉각액체이므로 원자의 재배열에 따른 결정화 반응이 곤란하여 핵생성과 성장을 억제하게 된다. 따라서 T_x 이하의 넓은 온도영역에서 과냉각액체가 존재할 수 있고, T_m 이하에서도 결정의 석출이 억제되어 높은 비정질 형성능을 갖게 된다. 주로 Cu-mold에 비정질 형성능이 큰 합금을 주입하여 제조하고 있으며 물을 이용한 비정질 합금 판재의 제조도 시도되고 있다.

최근까지 비정질 합금이 가지는 특이한 성질을 이용하여 구조용 재료로 사용하기 위한 여러 연구가 진행중이지만, 귀금속 재료에 머물러 있으며, 공업적으로 중요한 Fe, Co, Ni, Mg, Al, Ti 기 합금에서는 그 연구 성과가 미미한 실정이다. 표 2는 이제까지 제조된 bulk 비정질 합금의 최대 크기를 나타낸 것이다.

따라서 현재의 비정질 연구 목적은 쉽게 구할 수 있는 재료를 사용하여 높은 열적 안정성을 가지며, 느린 냉각속도로도 충분히 안정한 대용량의 벌크 합금을 제조하여 실제 제품으로 이용하는 것이다. 선진국에서는 이러한 연구를 위해, 기존의 $25\mu\text{m}$ 정도의 비정질 합금 스트립의 두께를 증가시킴으로써 생산성을 향상시켜 현재의 규소강판 수요가들이 별도의 설비투자없이 비정질 합금을 사용하도록 하고 있으며, 합금성분을 조절하여 비정질 합금의 자성 및 비정질 형성능을 향상시키는 방법을 모색중에 있다.⁽³⁾

한편, Zr-기 비정질 합금은 Zr-Ti-Al-Cu-Ni⁽⁴⁾, Zr-Ni-Al⁽⁵⁾, Zr-Al-M (M=transition metal)⁽⁶⁾, Zr-Ti-Cu-Ni⁽⁷⁾, Zr-Ti-Cu-Ni-Be⁽⁸⁾, Zr-Al-Cu-Ni⁽⁹⁾, Zr-Nb-Cu-Ni-Al⁽¹⁰⁾, Zr-Al-Co-Ni-Cu⁽¹¹⁾ 등의 합금계가 개발되어 있다.

따라서 본 연구에서는 Zr기 합금을 이용하여 새로운 비정질 합금을 제조하기 위해, 지금까지 비정질 형성능이 가장 우수하다고 알려진 Zr-Ti-Cu-Ni 합금⁽³⁾⁽¹²⁾에서 합금의 결정 성장속도를 줄일 수 있다고 알려진 Al 과 Cr을 첨가하여 단롤형 급속응고장치를 이용하여 비정질 리본을 제조하였고, Cu-mold를 이용한 금형주조법으로 벌크(봉상)시편을 제조하였다. 비정질 리본은 X선 회절분석, DSC 분석, 경도 측정을 하였

Table 1 Characteristics of amorphous alloys.

Amorphous alloy	Characteristics	Use
Fe-base, Al-base Ti-base, Mg-base	High strength	Structural 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 Maximum thickness of bulk amorphous alloys.

Nonferrous metal base	$t_{\max}(\text{mm})$
Ln-Al-(Cu, Ni)	10
Mg-Al-(Cu, Ni)	10
Zr-Al-(Cu, Ni)	30
Zr-Ti-Al-(Cu, Ni)	30
Zr-Ti-(Cu, Ni)-Be	30
Pd-Cu-Ni-P	75
Ti-Ni-Cu-Sn	6
Ferrous metal base	
Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si)	3
Fe-(Co, Ni)-(Zr, Hf, Nb)-B	6

● $t_{\max}(\text{mm})$ = Maximum thickness

으며, 벌크는 X-선 회절분석, DSC 분석, 용점변화 측정을 위한 DTA 분석을 하였다. 그리고, 경도 시험을 통해 제조된 리본과 벌크의 기계적 성질을 비교하였으며, 압축시험을 통해 제조된 비정질 벌크 합금의 압축강도를 측정하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 비정질 합금의 특성

물질의 성질은 그 물질을 구성하는 원자와 분자의 배열로 결정된다. 이러한 배열은 크게 단거리 질서와 장거리 질서로 나뉘게 된다. 일반적인 결정질은 장주기 결합을 나타내며, 원자들이 수백~수천개의 크기로 되풀이됨으로써 고유한 특성을 나타내게 된다. 하지만 비정질의 경우에는 이러한 원자들의 배열이 장거리 질서를 가지지 않으므로 같은 조성의 결정계에서 나타나지 않는 특이한 물성을 지니게 된다. 이처럼 독특한 비정질 합금의 특성을 아래에 정리해 놓았다.

- ① 장거리 질서가 필요 없으므로 물성상수를 크게 변화시킬 수 있다. 즉, 매우 다양성이 큰 물질을 제조할 수 있으며, 구성원자와 그 조성비의 선택에 자유도가 있다.
- ② 균질하며 결정입계가 없다. 원자배열 조성상의 결합에 의한 이방성이 없다. 따라서, 대면적화가 가능하며, 기계적 강도, 내식성, 특이한 자기특성(고투자율)을 지니게 된다.
- ③ 구조가 불규칙적이며, 전기전도도가 낮다. 그 이유는 전도전자가 산란되지 않고 진행할 수 있는 평균거리, 즉, 평균자유행로가 매우 짧아서 전기저항을 높이고 있기 때문이며 이러한 특징을 이용한 새로운 장치 개발이 이루어지고 있다.
- ④ 열역학적으로 비평형계이다. 비정질의 제조는 급랭법을 사용하며, 자유에너지가 높은 상태이다. 따라서, 외부로부터 비교적 적은 에너지가 주어져도 상태가 변한다.

이처럼 특이한 성질로 인해 비정질 합금은 신소재로서 주목을 받고 있으며, 광섬유, 태양전기, 전기자기적 특성을 응용한 분야, 초전도 분야에서 다양한 연구가 진행중에 있다.

2.2 합금조성의 선택

일반적으로 높은 비정질 형성능을 갖기 위해서는 (1) 3성분 이상의 원소를 포함하는 다성분계 시스템. (2) 주요 구성원소들 사이에 약 12% 이상의 크게 다른 원자 크기 비. (3) 구성 원자들 사이에 큰 음의 혼합열을 가져야 한다는 3가지 경험 법칙이 알려져 있다. 이 경험적 법칙을 바탕으로 합금조성을 선택하게 되는데, 상태도 상에서는 주 원소들이 서로 공정형을 이루는지를 파악해 볼 필요가 있다. 공정은 두 종류 이상의 상이 같은 온도에서 동시에 응고하여 혼합된 조직이다. 공정형 합금에서는 공정조성 부근에서 용점이 상당히 내려가 있기 때문에 용점과 유리전이점과의 온도차가 작아지고, 이 온도 영역을 재빨리 통과할 수 있게 되어 아몰퍼스가 되기 쉽다. 특히 공정형 평형상태도에서 깊은 골짜기를 갖는 합금은 용점과 유리 전이점과의 온도차가 특히 작아지게 되어 아몰퍼스화가 유리하다. 또한, 공정 주변에 금속간 화합물이 존재해야 복잡한 원자구조를 이루면서 강한 결합력을 가지고 쉽게 비정질이 될 수 있다. 그림 1은 Cu-Zr 상태도에서 비정질 합금을 제조할 수 있는 영역을 표시한 그림이다. 이 범위 내에 추가적인 원소를 첨가하여 공정을 이루는지를 확인하면서 실험조성을 선택하게 된다. 그림 2는 이제까지 제조된 비정질 합금조성을 다섯가지로 구분하여 요약한 것이다.⁽¹³⁾

- (I) ETM, Al and LTM(or Ln) : Zr-Al-Ni 또는 Ln-Al-Ni
- (II) ETM, LTM and metalloid : Fe-Zr-B 또는 Co-Nb-B
- (III) ETM(Fe)-(Al, Ga)-metalloid
- (IV) Mg-Ln-ETM and LTM(Zr,Ti) Be-ETM
- (V) LTM and metalloid : Pd-Cu-Ni-P 또는 Pd-Ni-P

위에 나열된 조성에서 (I)~(IV)까지는 위에 논의된 3가지 경험적인 법칙을 만족하지만, (V)의 경우에는 이 법칙에 만족하지 못할 때도 있다. Pd-Cu, Pd-Ni, Ni-Cu의 경우에는 혼합열이 거의 0에 가까우며, Pd, Cu, Ni 사이의 원자크기비는 10% 미만이다.

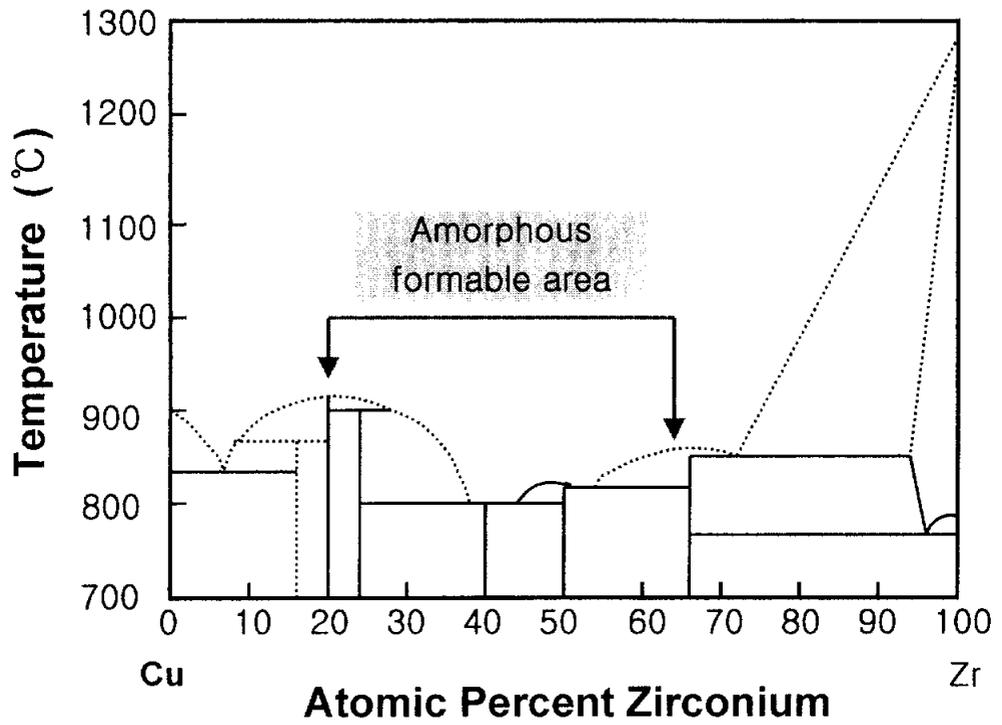


Fig. 1 Phase diagram of Cu-Zr

I	Zr-Al-Ni	Ln-Al-Ni
	Zr-Al-Cu	Ln-Al-Cu
	Zr-Al-Ni-Cu	Ln-Al-Ni-Cu
	Zr-Ti-Al-Ni-Cu	Ln-Ga-Ni
	Zr-Nb-Al-Ni-Ln	Ln-Ga-Cu
II	Zr-Ga-Ni	
	Fe-Zr-B	
	Fe-Hf-B	
	Fe-Zr-Hf-B	
	Fe-Co-Ln-B	
III	Co-Zr-Nb-B	
	Fe-(Al,Ga)-metalloid	
IV	Mg-Ln-Ni	
	Mg-Ln-Cu	
	Zr-Ti-Be-Ni-Cu	
V	Pd-Ni-P	
	Pd-Cu-Ni-P	
	Pt-Ni-P	

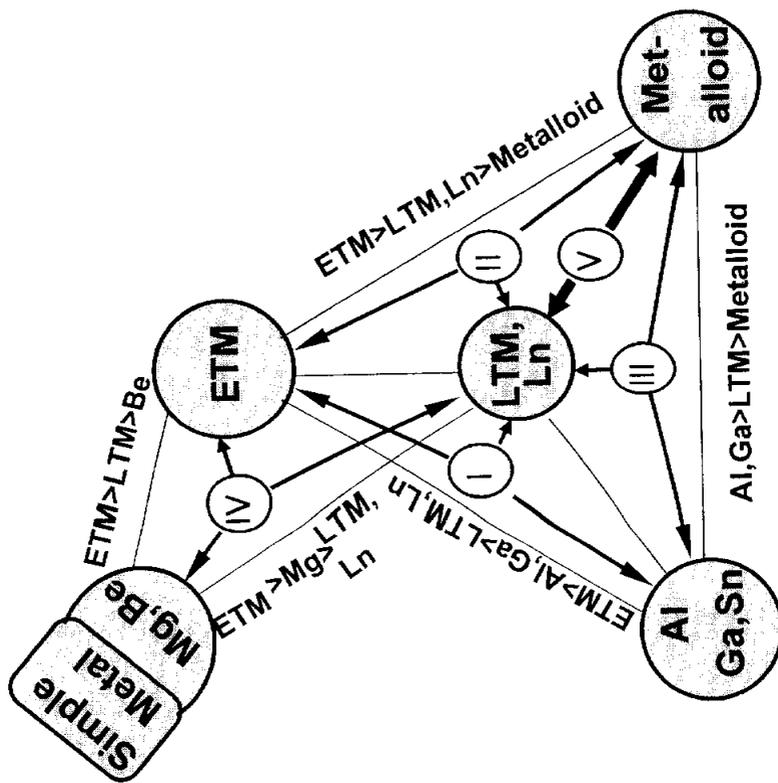


Fig. 2 Feature of alloy components for bulk amorphous alloys reported to date.

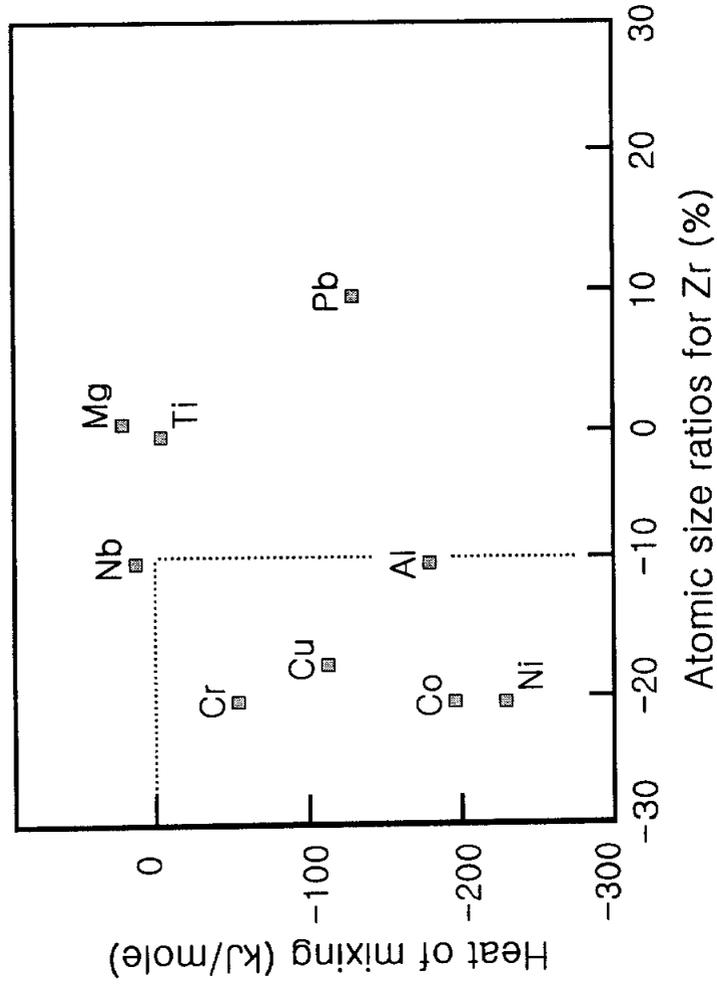
그림 3은 비정질 형성을 위한 경험적 3 법칙중에서 구성원자의 원자반경차이와 혼합 엔탈피⁽¹⁴⁾와의 관계를 본 연구에 사용된 원소들로 예를들어 설명한 것이다. 그림에서 살펴보면 base metal인 Zr에 대하여, 전을고용체인 Ti를 제외하고는 Cr, Cu, Ni, Al의 원소들이 모두 원자 반경차이가 10%이상이고, 혼합엔탈피 값이 (-) 값을 가지는 것을 알 수 있다. 즉, 경험적 3법칙을 만족하는 것을 확인할 수 있다.

2.3 비정질 형성능

비정질의 안정된 생성을 위해서는 핵생성과 핵성장을 억제해야 한다. 비정질 형성능(Glass-Forming Ability : GFA)을 결정하는데는 원자 반경비, 합금형성의 엔탈피, 최외각 전자의 농도 등 몇몇 인자들이 영향을 미친다고 제안되어져 왔지만, 완벽하게 믿을만한 방법은 아직 제시되어 있지 않다. 현재까지 알려진 비정질 형성 인자들은 다음과 같다.

(1) 핵생성 속도와 성장속도에 영향을 미치는 인자인 $T_{rg}(=T_g/T_m)$ 값을 들 수가 있다. 일반적으로 T_{rg} (reduced glass transition temperature) 값의 증가는 핵생성 속도와 핵성장 속도를 감소시킴으로써 액상의 구조가 더 낮은 냉각속도 조건에서도 상온 온도 영역에서 유지될 수 있도록 해준다는 것이 알려져 있으며, metallic glass의 경우 $0.45 < T_{rg} < 0.67$ 의 값을 가지는 것으로 알려져 있다. 따라서 T_g/T_m 값이 크다는 것은 속도론적으로 유리형성능이 좋다는 뜻이다.

(2) T_g 와 T_x (crystallization temperature)사이의 온도구간의 크기를 나타내는 $\Delta T_x (T_x - T_g)$ 를 들 수 있으며 일반적으로, 큰 ΔT_x (supercooled liquid region)를 가지는 경우에 작은 임계냉각속도를 가져서 더 커다란 비정질 형성능을 가진다고 알려져 있다. ΔT_x 의 크기는 가열에 의해 자기 확산이 활발하게 일어나기 시작한 후부터 어느 정도의 온도 상승까지 결정화가 억제되는지 즉, 결정화에 대한 저항력을 나타내고 있다. 여기서 임계냉각속도란, 결정핵이 발생하거나 성장하는데 필요한 시간적 여유를



	Atomic radius	Heat of mixing (kJ/mole)
Zr	0.158 nm	0
Ti	0.147 nm	-1
Cr	0.125 nm	-58
Cu	0.128 nm	-110
Ni	0.125 nm	-236
Al	0.143 nm	-189

Fig. 3 Selection of alloy elements by three empirical rules.

주지않는 한계 냉각속도를 말한다.

(3) 임계 냉각속도 이상으로 급냉되어야 하는 온도구간인 T_m (melting temperature)· T_g (glass transition temperature) 값을 들 수 있다. 이 인자는 비정질 형성능이 크기 위한 deep eutectic 조건 또는 T_{rg} 의 영향이 비정질 형성에 미치는 이유와 같은 맥락에서 이해될 수 있으며, 작은 구간크기를 가질수록 냉각동안 핵생성이 어려워지게 된다. 이것은 결정화에 동반하는 원자의 재배열에 시간적 여유가 없다는 것을 나타냄과 동시에 정성변화의 온도의존성이 크다는 것을 의미한다.

(4) 제안된 인자들의 결합을 통해 Hurby에 의해 제안된 K인자, $K = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x}$ 를 들 수 있으며, K 인자는 ΔT_x 값과 $T_m - T_g$ 값을 모두 고려하였다. 용융개시온도와 용융종결온도 사이의 간격을 나타내는 용융구간이 작을수록 공정조성에 가깝다는 것을 알 수 있다.

위에 나열된 비정질 형성인자들로 정성적이지만 비정질 형성능의 대소를 평가할 수 있다. 그림 4는 경험적 3가지 법칙이 비정질 형성인자에 미치는 영향⁽¹⁵⁾을 도식화하여 나타낸 것이다.

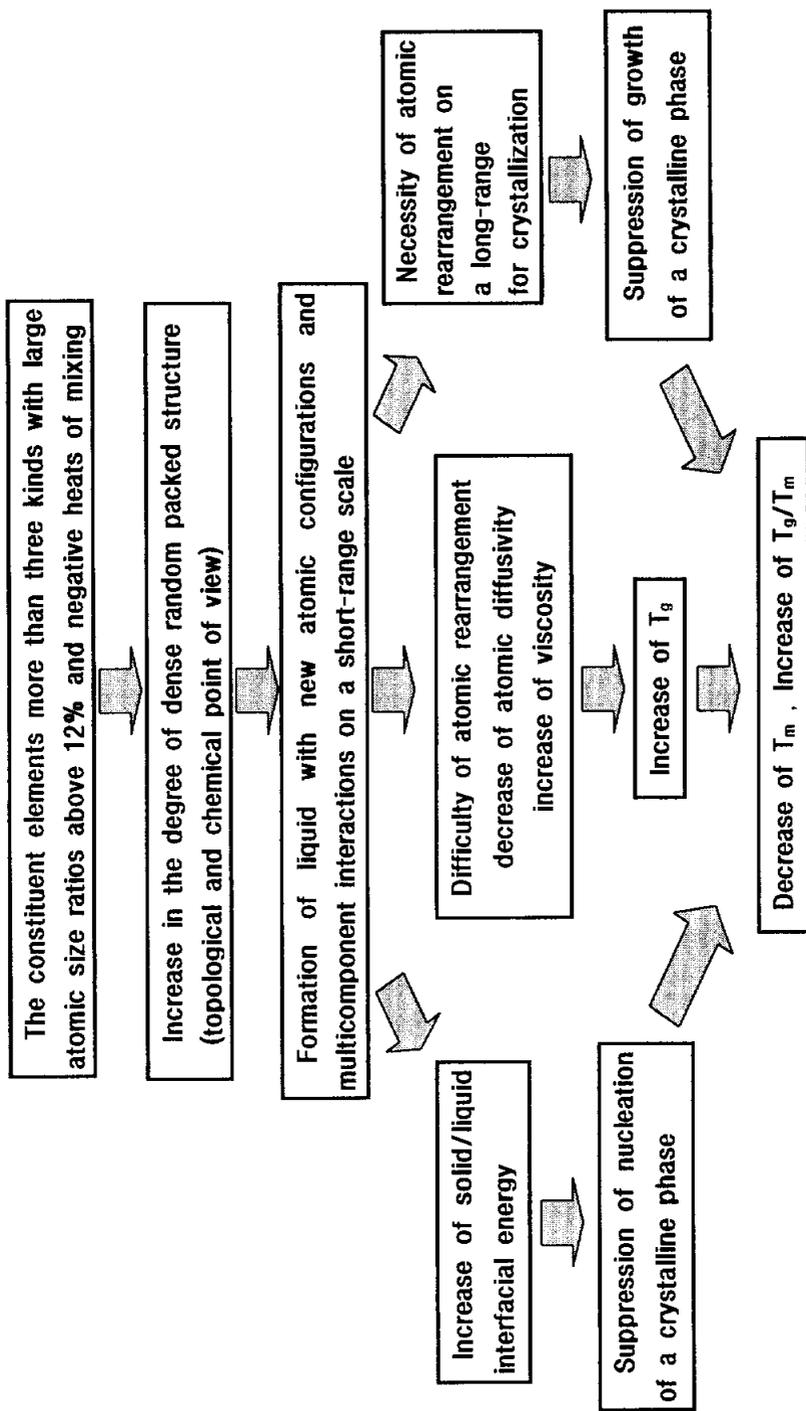


Fig. 4 Mechanisms for the stabilization of supercooled liquid and the high glass-forming ability for the multicomponent alloy which satisfy the three empirical rules.

제 3 장 실험방법

3.1 모합금의 제조

Zr과 Cu의 공정조성인 $Zr_{54}Cu_{46}$ 에서 Zr 대신에 Cr으로 치환(5at.%) 하여 일정하게 하고, Cu의 양을 Ni과 치환하여 첨가량을 변화시켰으며, Al을 첨가하여 그 양을 변화시키면서 합금을 설계하였다. 또한 같은 조성에서 Zr을 Ti으로 치환하여 고정한 후 다른 원소들의 조성변화를 피하여 실험하였다.(표 3) 합금 설계에 사용된 모든 원소들은 순도 99.99%의 원소를 사용하였으며, 스폰지 상 Ti와 Zr은 그림 5의 진공 아크 용해로를 이용하여 충분히 탈가스 처리한 후에 사용하였다. 모든 원소들은 목적하는 합금조성으로 평량한 후에 진공 아크 용해로를 이용하여 Ar 가스 분위기에서 용해하여 모합금을 제조하였다. 모합금의 성분을 균일하게 하기 위해 최소 4회 이상의 반복용해를 하였으며, 용해후 중량변화가 0.1% 미만의 모합금을 이용하여 실험에 사용하였다. 제조된 모합금은 적당한 크기로 파쇄하여 급속응고장치를 이용한 실험에 사용되었다. (이후에 나오는 at.%는 %로 약식 표기하기로 한다.)

3.2 급속응고장치를 이용한 리본의 제조

본 실험에서는 그림 6과 같은 단롤형 급속응고장치를 사용하여 액체 급냉법으로 비정질 리본을 제조하였다. 파쇄된 모합금을 선단에 약 0.3~0.5mm의 작은 구멍이 뚫린 투명 석영관에 장입하였다. 그 후 챔버 내부를 Ar 가스 분위기로 유지하고, 고주파 유도용해장치를 이용하여 석영관 안의 모합금을 용해한 후, 석영관을 회전하는 Cu wheel에 하강시킨다.

Table 3 Chemical composition of the specimen.

specimen symbols	Composition [at.%]					
	Zr	Ti	Cr	Cu	Ni	Al
1	57	-	5	17.5	10.5	10
2	57	-	5	15.5	12.5	10
3	57	-	5	13.5	14.5	10
4	57	-	5	15.5	14.5	8
5	57	-	5	15.5	10.5	12
6	54	3	5	17.5	10.5	10
7	54	3	5	15.5	12.5	10
8	54	3	5	13.5	14.5	10

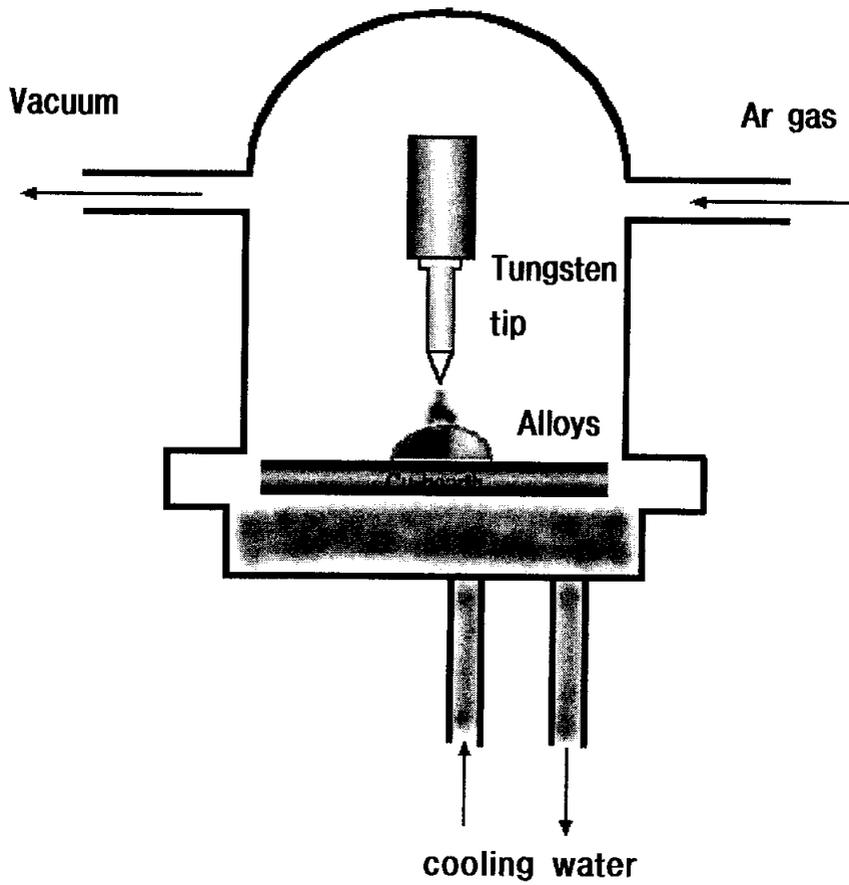


Fig. 5 Schematic diagram of vacuum arc melting furnace.

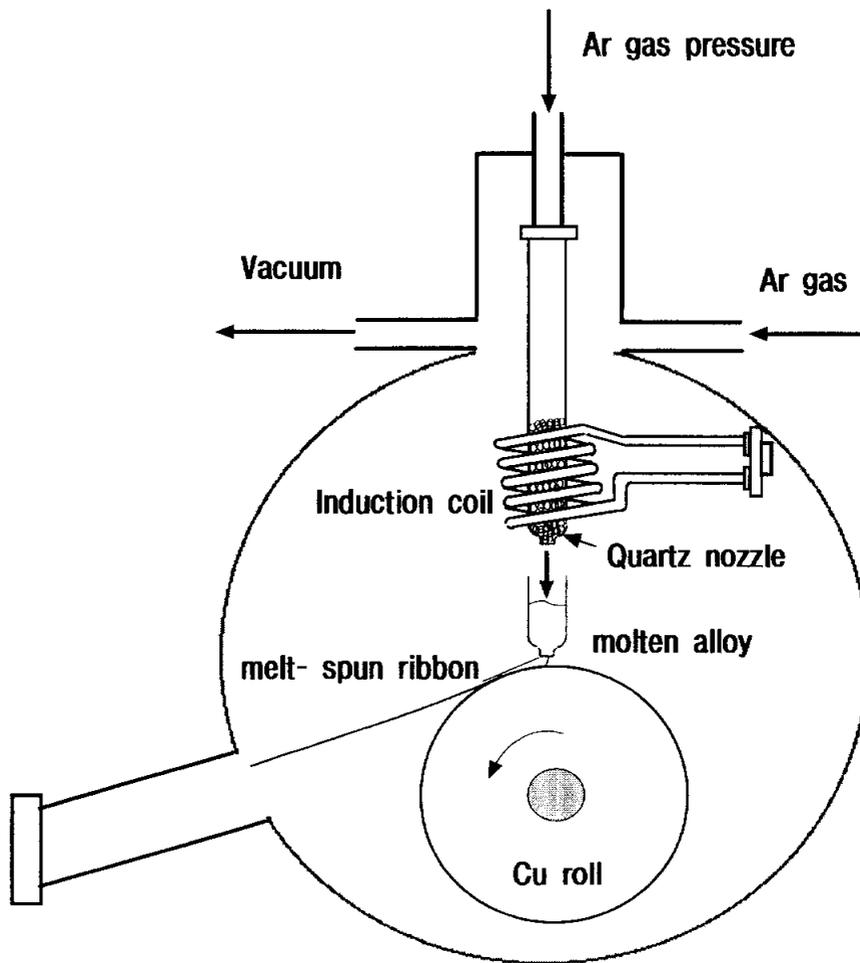


Fig. 6 Schematic diagram of the single roll equipment

동시에 석영관 내의 용탕을 Ar 가스의 분사압을 이용하여 방출하게 되고 회전면에 접촉시켜 급속응고시켰다. 이렇게 해서 급속응고된 리본이 제조되었으며, 시료의 두께 약 $30\mu\text{m}$, 폭 1~1.2mm인 비정질 리본상이 제조되었다. 리본 제조상의 자세한 조건은 표 4에 나타내었다.

3.3 급속응고장치를 이용한 벌크의 제조

본 실험에서는 앞서 본 그림 6에서와 같이 단롤형 급속응고장치에서 Cu wheel을 제거하고, Cu-mold(그림 7)를 설치하여 금형주조하였으며, 봉상($\phi 3 \times 50\text{mm}$) 형태의 비정질 벌크를 제조하였다. 석영관에 장입되는 시료의 양은 주입되는 금형의 크기에 맞추어 평량한 후에 장입하였으며, Cu-mold를 이용한 금형주조시에 발생할 수 있는 주조결함을 방지할 목적으로 리본상 제조시의 조건과는 다르게 Chamber 내의 압력은 낮추고, 분사압력은 높여서(0.12 MPa) 시료를 제조하였다.

3.4 열처리로를 이용한 리본 시료의 열처리

앞서 제조된 $\text{Zr}_{57}\text{Cr}_5\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_{10.5}\text{Al}_{12}$ 합금의 비정질 리본을 그림 8에서와 같이 적당한 크기로 잘라서 석영관에 넣고 진공봉입장치를 이용하여 진공봉입한 후에 석영관 앰플상(내경 15mm×길이 160mm)으로 만들었다. 이 앰플을 열처리로(Nabertherm, Labertherm furnaces, L-type, Program controller S27)에 넣고, 리본 시료의 결정화 온도보다 높은 873K에서 1시간동안 유지한 후에 대기 중에서 냉각하였다. 냉각된 석영관 앰플상은 꺼어내고 석영관 안의 열처리된 리본으로 XRD 분석을 하였다.

Table 4 Conditions of single roll process.

Type	Single roll
Wheel	φ 200mm, pure Cu
Roll speed	3200 rpm
Nozzle	Quartz tube φ 10mm \times 165mm
Atmosphere	99.99% Ar
Gap between nozzle and roll	0.5mm
Chamber pressure	0.013 MPa
Spray pressure	0.03~0.05 MPa

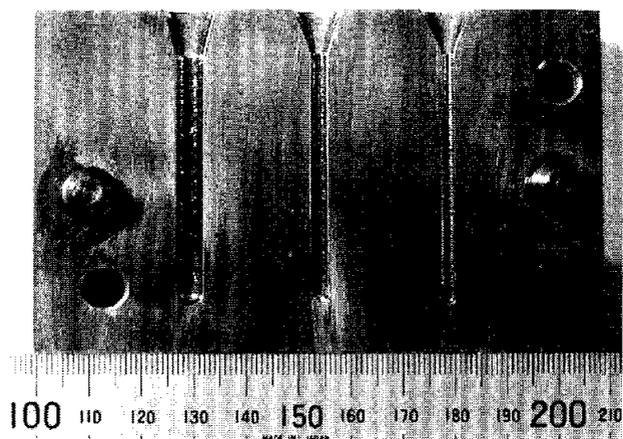
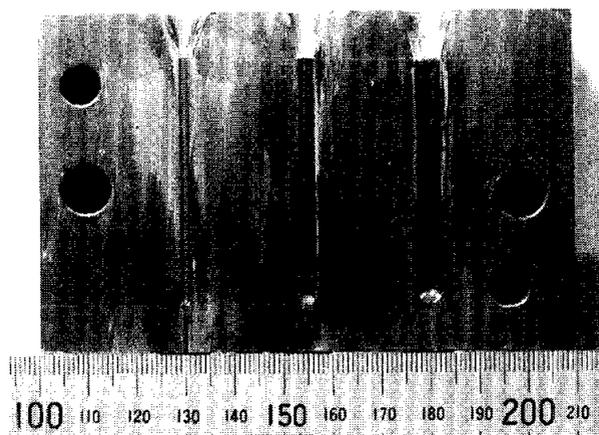


Fig. 7 Photographs of the Cu-mold for the production of the bulk. (rounded bar)

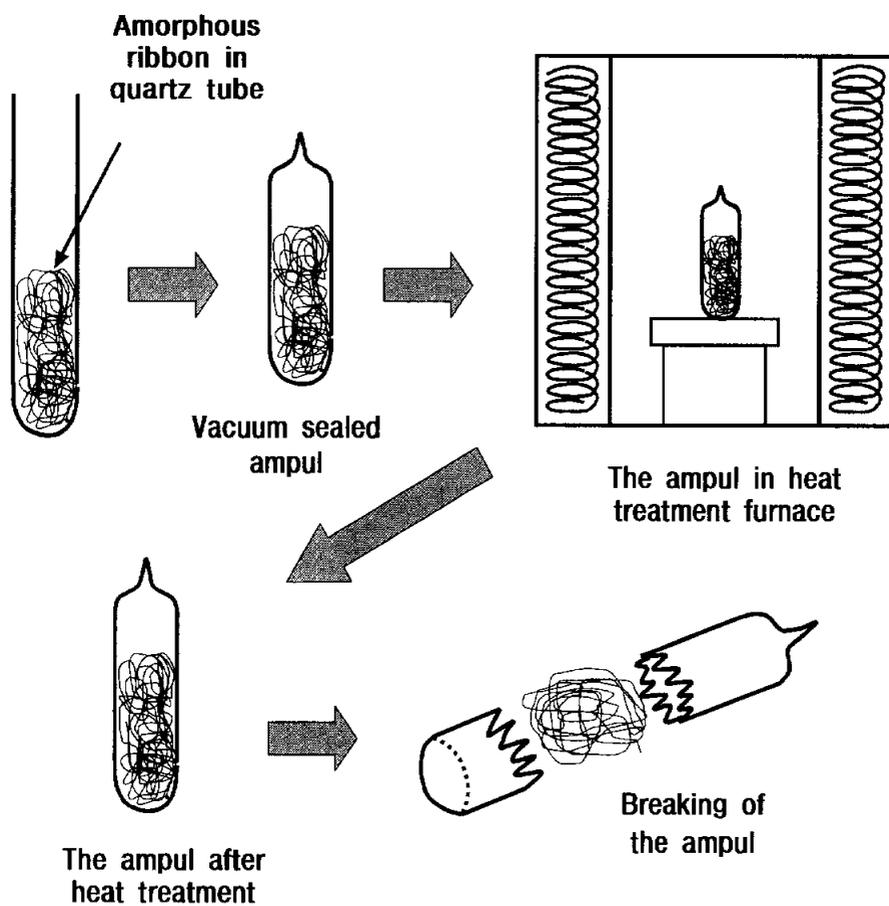


Fig. 8 Method of heat treatment of the $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{10.5}Al_{12}$ amorphous ribbon.

3.5 X-선 회절분석

앞서 제조된 리본 시료와 열처리된 리본 시료, 그리고, 벌크상의 시료는 Cu K α 타겟을 사용한 X선 회절장치(XRD: X-RAY Diffraction, RIKAGU D/MAX-2000)를 이용하여 동정하였다. 4° /min 으로 2 θ 20~80° 구간에서 측정하였으며, 40kV, 30mA의 조건으로 분석하였다. 리본 시료의 경우는 길이 15mm 정도로 세라믹 가위를 이용하여 자른 후에 판상유리에 부착하여 실험하였고, 열처리된 리본상의 경우에는 막자사발을 이용하여 분말 상태로 깨끗하게 파쇄한 후에 판상유리에 부착하여 실험하였다. 벌크 시료의 경우에는 미세절단기를 사용하여, 직경 3mm×길이 1mm의 시료로 절단하고 평평하게 연마하여 측정하였다.

3.6 열분석

액체급냉된 리본 및 벌크의 유리화 온도(T_g), 결정화 온도(T_x) 및 용점(T_m)을 측정하기 위하여 시차 주사 열량 분석계(DSC : Differential Scanning Calorimeter, PERKIN-ELMER(USA), Pyris 1)와 시차 열분석계 (DTA : Differential Thermal Analysis, MAC SCIENCE)를 이용하였다. 표준 시료는 α -Al₂O₃ 분말을 사용하였으며, 표준시료와 측정 시료의 중량은 리본의 경우 14mg, 벌크의 경우에는 20mg으로 하였다. DSC의 경우에는 Cu pan을 사용하였으며, DTA의 경우에는 Al₂O₃ pan을 사용하였다. 로(爐) 내부는 시료 산화를 방지하기 위해서 Ar가스 분위기로 유지하였다.

측정조건은 DSC 리본 무게 14±1mg 승온속도 0.67K/s로 850K까지 측정하였으며, DTA 의 경우에는 벌크무게 20±1mg 승온속도 0.33K/s로 1200K까지 측정하였다.

3.7 경도시험

경도시험은 미소경도계(Matsuzawa MXT30)를 사용하였다. 리본시편의 경우에는 X-선 회절분석 때와 마찬가지로 유리판에 부착시킨 후에 하중 25gf로 15개소를 측정하여 최대, 최소 제외하고 나머지 값으로 평균 값을 취하였다. 금형주조된 봉상시편의 경우에는 길이를 2mm 정도로 절단한 후 표면을 경면 연마하고, 하중 300gf로 측정하였다.

3.8 압축시험

금형주조된 비정질 봉상 벌크 시편을 길이 5mm× 직경 3mm로 절단하여 만능시험기(Instron Corporation Series IX Automated Materials Testing System)에서 압축속도 2mm/min으로 압축하여 압축하중과 변형량을 측정하였다.

3.9 SEM 관찰

압축시험 후 파괴거동을 알아보기 위하여 압축 과단면을 주사식 전자현미경(SEM : Scanning Electron Microscope, HITACHI S-2700)으로 관찰하였다.

제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1 리본의 제조 및 특성

4.1.1 리본의 제조

표 3과 같이 설계된 합금들은 그림 6의 단롤형 급속응고장치를 이용하여 롤 회전수 3200 rpm, 용탕 분사압력 0.03~0.05 MPa의 조건으로 폭 1~1.2mm, 두께 약 30 μ m인 리본을 제조하였다. 그림 9는 제조된 리본의 외관을 나타낸다.

4.1.2 리본의 특성

그림 10, 그림 11 및 그림 12는 melt-spinning으로 제조된 합금 리본의 X선 회절결과를 나타낸 것이다. 그림에서 살펴보면 모든 실험조성에서 회절각(2θ) 40° 부근에서 비정질 단상임을 나타내는 브로드한 halo pattern이 관찰되었으며, 첨가원소의 차이에 따른 뚜렷한 변화는 관찰되지 않았다. 제조된 비정질 리본은 180° 굽힘시험을 하여도 파단이 일어나지 않는 우수한 인성을 나타내었다.

그림 13은 $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{10.5}Al_{12}$ 합금을 DSC 분석한 결과와 열처리한 후에 XRD 분석한 결과를 보여주고 있다. 비정질 리본을 가열하게 되면 결정화 온도(768K)를 넘어서면서부터 미세결정으로 결정화되면서 열을 방출하여 발열피크가 보이게 된다. 따라서 이 피크가 나올 때까지의 온도로 열처리한 후에 XRD 분석을 하게 되면, 이때 생성된 금속간 화합물을 알 수 있게 된다. XRD 동정결과 발열반응시에 생성된 금속간 화합물들은

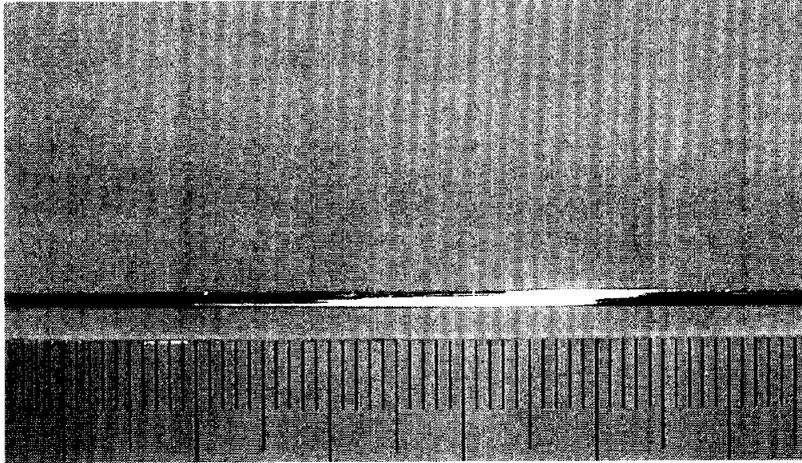


Fig. 9 Appearance of ribbon.

Zr₂Cu, Al₃Zr₅, ZrAl로 확인되었다.

그림14, 그림 15 및 그림16은 제조된 합금리본의 DSC 결과를 나타낸다. 승온속도 0.67K/s 로 900K 까지 승온시켜서 유리화 온도(T_g)와 결정화 온도(T_x)를 측정하였다. 그림 14는 Cu와 Ni의 양을 치환하여 Ni 첨가량을 10.5, 12.5 및 14.5%로 2%씩 변화시켰을 때의 DSC 결과이다. Ni의 양이 증가할수록 결정화 온도(T_x)는 745K에서 762K로 점점 증가하는 경향을 보였으며, 유리화 온도(T_g)는 680K에서 668K로 점점 감소하는 경향을 보였다. 따라서, ΔT_x 는 Ni 첨가량이 증가할수록 65K에서 94K로 증가하는 경향을 보이며, 열적 안정성이 증가한다는 것을 확인할 수 있었다. 그림 15는 Ni과 Al의 양을 치환하여 Al의 양을 8, 10 및 12%로 2%씩 증가시켰을 때의 DSC 결과이다. Al의 양이 증가할수록 결정화 온도(T_x)는 756, 759, 768K로 서서히 증가하는 경향을 보였으며, 유리화 온도(T_g)의 경우에도 666K, 670K, 675K로 서서히 증가하였다. 따라서, Al의 첨가량이 증가할수록 ΔT_x 는 87K, 89K, 93K로 서서히 증가하는 경향을 보였으며, 열적으로 더욱 안정해진다는 것을 확인할 수 있었다. 그림 16은 Ti을 3% 첨가한 후에 Cu와 Ni을 치환하여 Ni의 양을 10.5, 12.5 및 14.5%로 2%씩 변화시킨 경우의 DSC 결과이다. Ti을 3% 첨가했을 경우에는 앞서 실험한 Ti이 첨가되지 않은 시료들에 비해서 ΔT_x 가 대체로 좁게 나왔으며, 발열피크를 살펴보았을 때, 다른 성분의 간섭을 받는 것으로 확인되었다. 즉, 열적으로 불안정하다는 것을 확인할 수 있었다.

그림 17은 리본의 비소경도 측정값을 나타낸다. Cu를 Ni로 치환하면서 Ni의 양을 늘려갈수록 경도값은 MHV 421.6, MHV 418.7, MHV 460.8로 증가하는 경향을 나타내었다. Cu를 일정하게 하고, Ni을 줄이면서, Al의 양을 2%씩 늘려갈 경우에도 역시 경도값은 MHV 421.3, MHV 418.7, MHV 436.3으로 증가하는 경향을 나타내었다. 하지만 Zr을 Ti 3%로 치환하여 일정하게 하고, Cu의 양을 줄이면서, Ni의 양을 늘려갈 경우에는 경도값이 MHV 430.8, MHV 423.3, MHV 409.3 으로 감소하는 경향을 나타내었다.

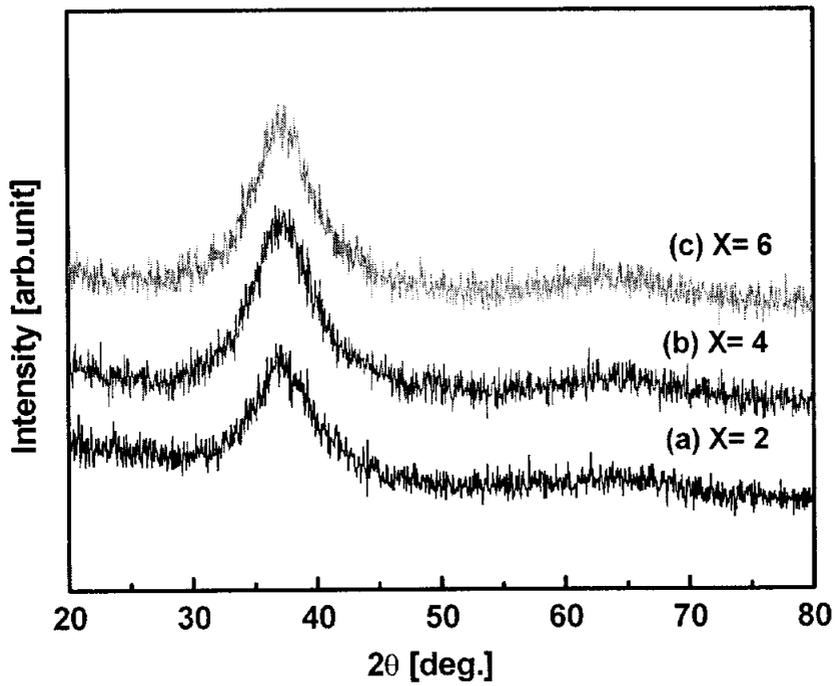


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of the $\text{Zr}_{57}\text{Cr}_5\text{Cu}_{19.5-x}\text{Ni}_{8.5+x}\text{Al}_{10}$ ($x= 2, 4, 6$) ribbons.

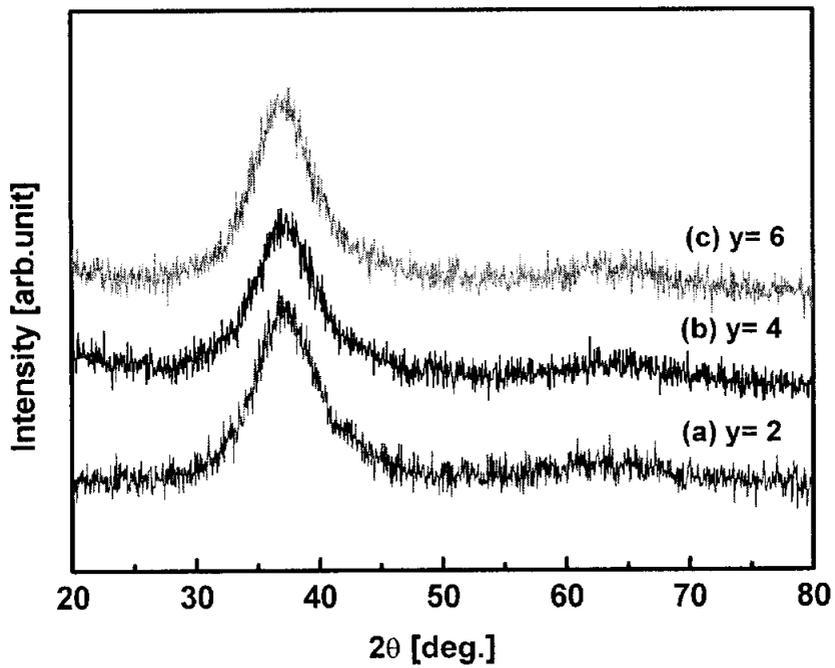


Fig. 11 X-ray diffraction pattern of the $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{16.5-y}Al_{6+y}$ ($y= 2, 4, 6$) ribbons.

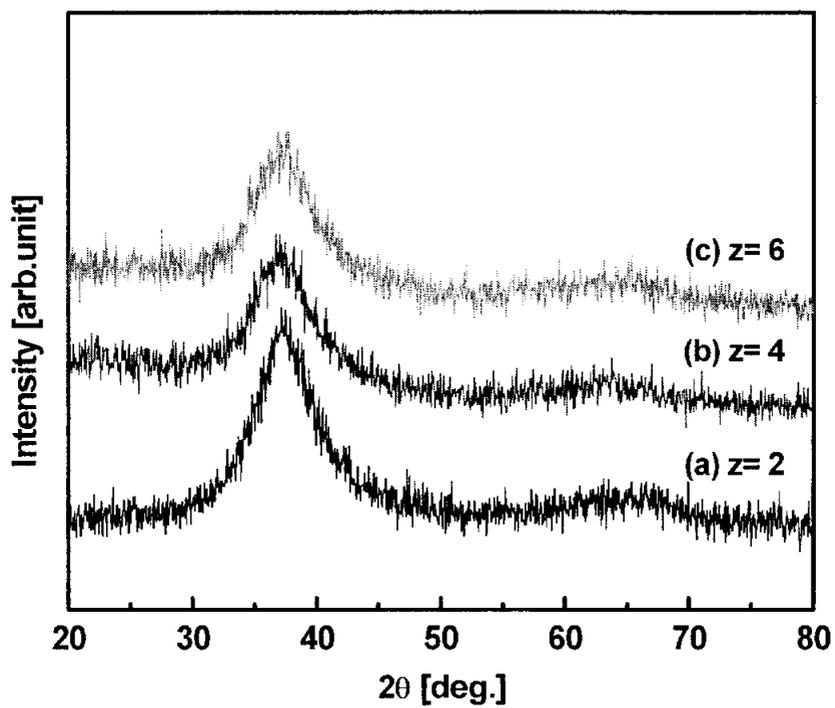


Fig. 12 X-ray diffraction pattern of the $Zr_{54}Ti_3Cr_5Cu_{19.5-z}Ni_{8.5+z}Al_{10}$ ($z= 2, 4, 6$) ribbons.

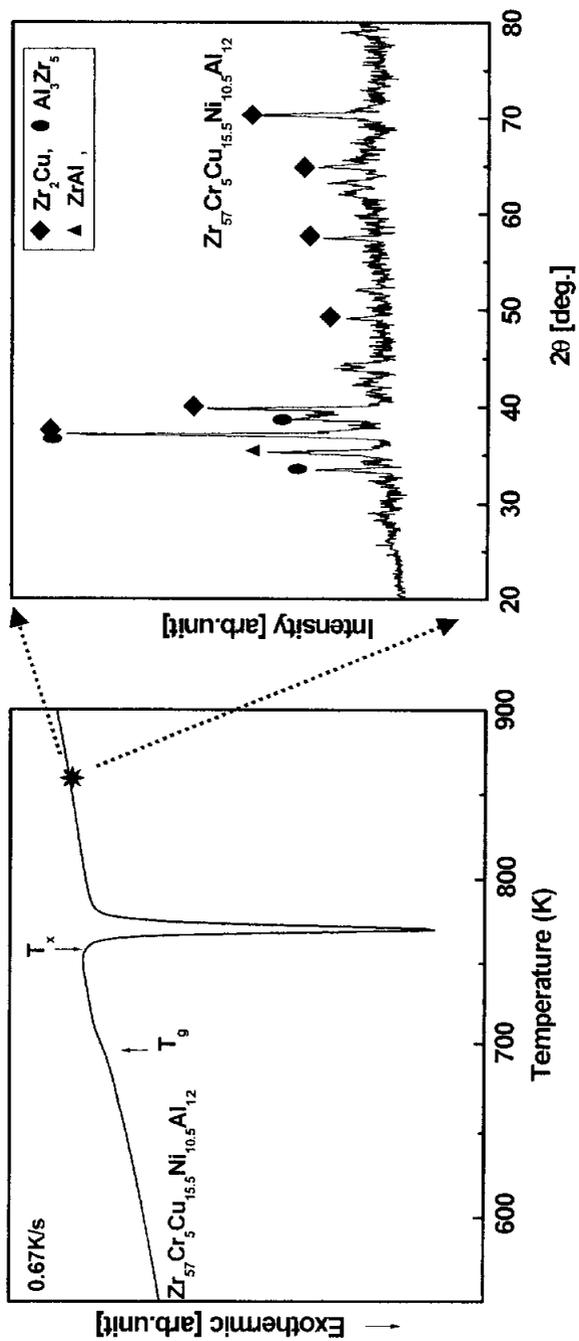


Fig. 13 Heat treatment result of the $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{10.5}Al_{12}$ amorphous ribbon. (XRD, DSC)

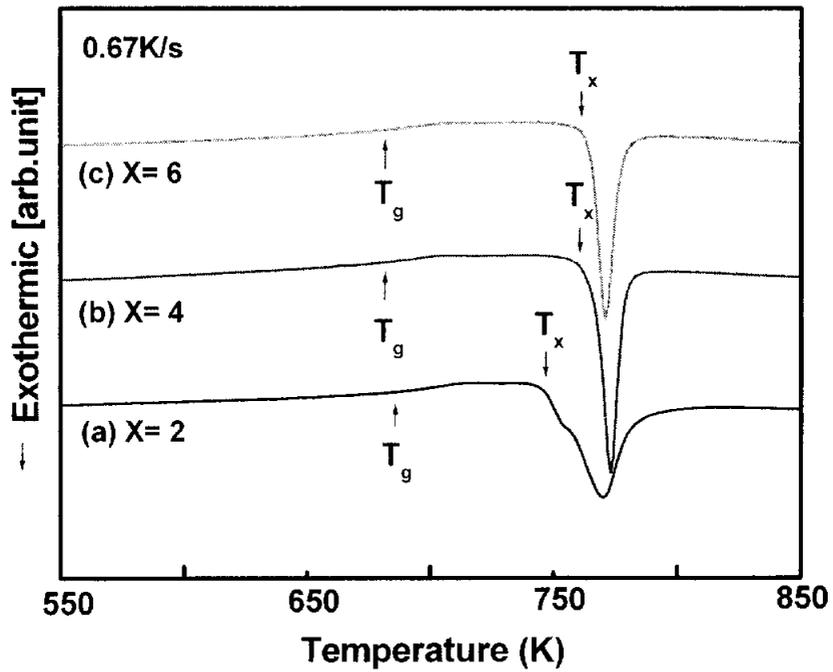


Fig. 14 DSC curves of the $Zr_{57}Cr_5Cu_{19.5-x}Ni_{8.5+x}Al_{10}$ ($x = 2, 4, 6$) amorphous ribbons.

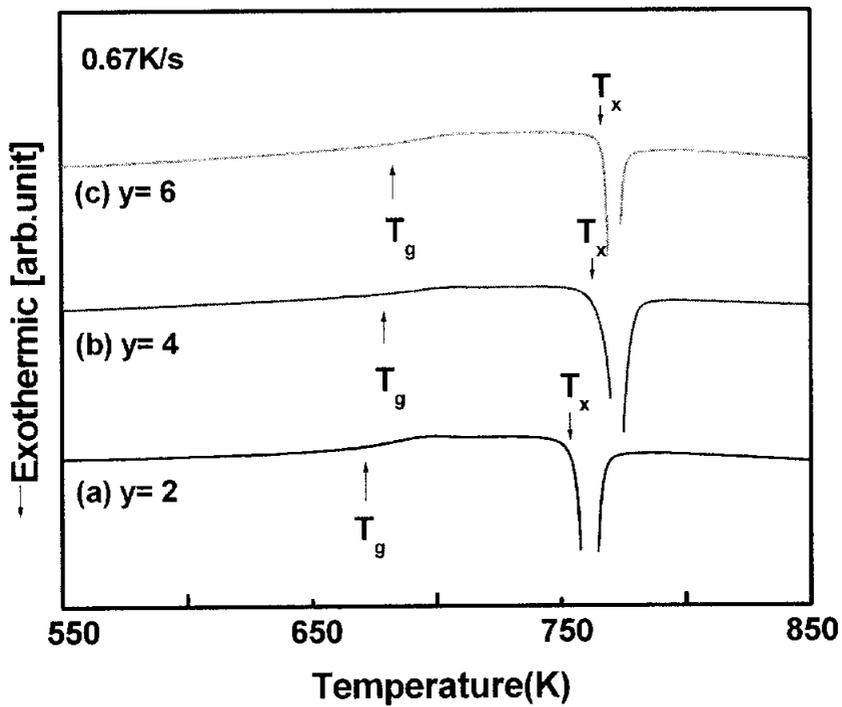


Fig. 15 DSC curves of the $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{16.5-y}Al_{6+y}$ ($y=2, 4, 6$) amorphous ribbons.

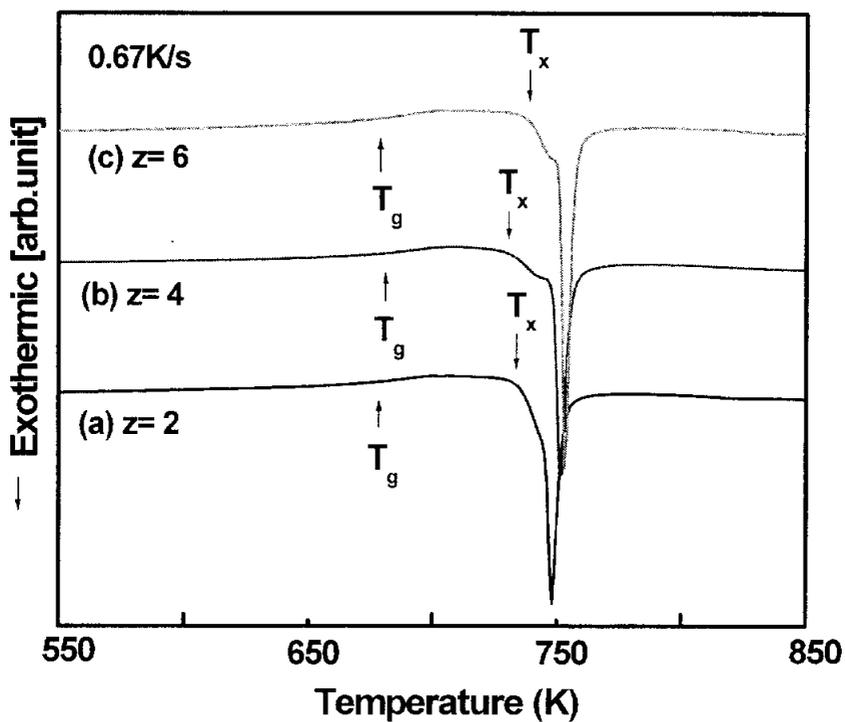


Fig. 16 DSC curves of the $Zr_{54}Ti_3Cr_5Cu_{19.5-z}Ni_{8.5+z}Al_{10}$ ($z = 2, 4, 6$) amorphous ribbons.

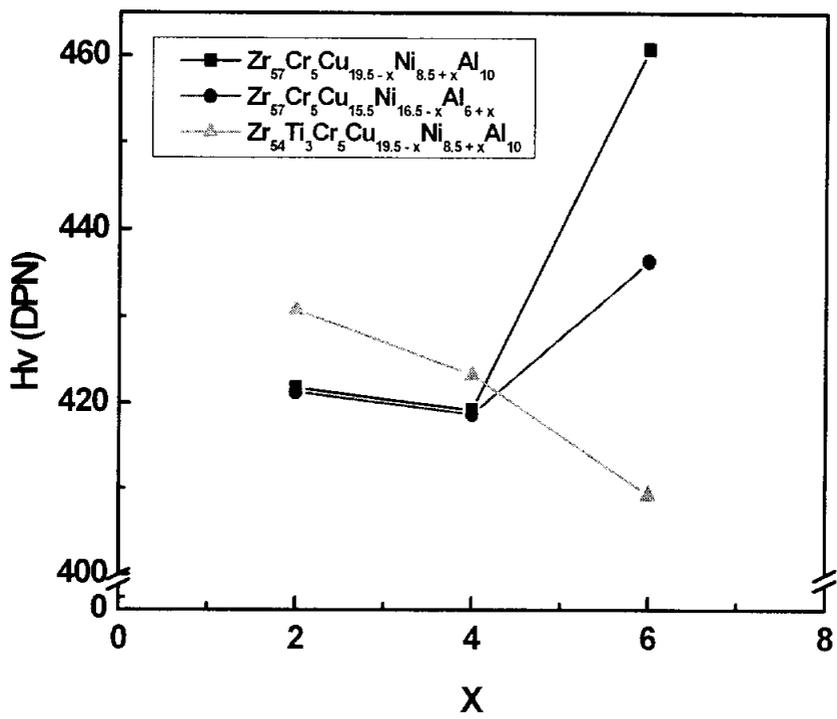


Fig. 17 Microvickers hardness of the ribbons.

4.2 금형주조된 벌크의 제조 및 특성

4.2.1 벌크의 제조

앞서 보여진 그림 6의 단롤형 액체 급냉장치에서 Cu-wheel을 제거하고, Cu-mold를 위치시켜 금형주조법으로 봉상시편($\varnothing 3\text{mm} \times 50\text{mm}$)을 제조하였다. 제조된 봉상 시편의 외관은 다음 그림 18과 같다. 봉상 금형주조 시편을 제조하기 위해서, 앞선 예비 실험을 통해 검증된 방법으로 Chamber내의 Ar 압력을 낮추고, 분사압력을 0.12 MPa 까지 올리는 방법을 사용하여 blow hole 등의 주조 결함을 방지하면서 외관이 깨끗한 시편을 제조하였다.

4.2.2 X-선 회절분석

그림 19, 그림 20 및 그림 21은 금형주조된 벌크의 XRD 분석결과를 나타내고 있다. 그림 19는 Cu와 Ni의 양을 치환하여 Ni 첨가량을 10.5, 12.5 및 14.5%로 2%씩 변화시켰을 때의 XRD 분석결과를 나타내고 있다. Ni의 양이 12.5%, 14.5%일 경우에는 2θ 40° 부근에서 halo pattern을 보였으며, 비정질 단상임을 확인할 수 있었다. 하지만 Ni의 양이 10.5%일 경우에는 결정질 피크가 보였으며, XRD 동정결과 NiZr_2 , AlNi 로 확인되었다. 그림 20은 Ni과 Al의 양을 치환하여 Al의 양을 8, 10 및 12%로 2%씩 증가시켰을 때의 XRD 분석결과를 나타내고 있다. Al의 양이 10, 12%일 경우에는 2θ 40° 부근에서 halo pattern이 관찰되므로 비정질 단상임을 확인할 수 있었다. 하지만, Al의 양이 8%일 경우에는 결정질 피크만이 보였으며, XRD 동정결과 NiZr_2 으로 확인되었다. 그림 21은 Ti을 3% 첨가한 후에 Cu와 Ni를 치환하여 Ni의 양을 10.5, 12.5 및 14.5%로 2%씩 변화시

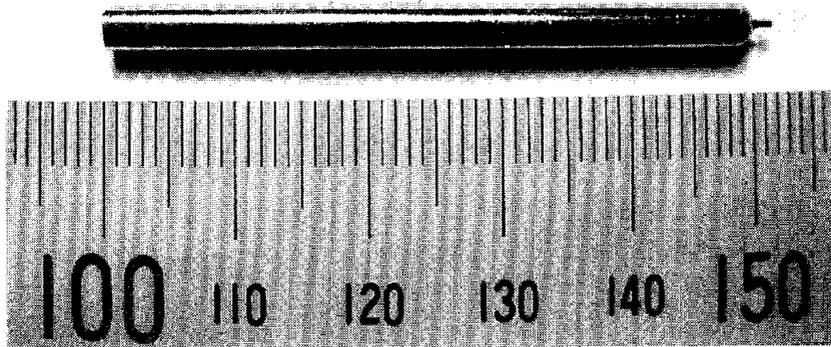


Fig. 18 Appearance of the cylindrical bar of 3mm in diameter of an amorphous $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{10.5}Al_{12}$ alloy.

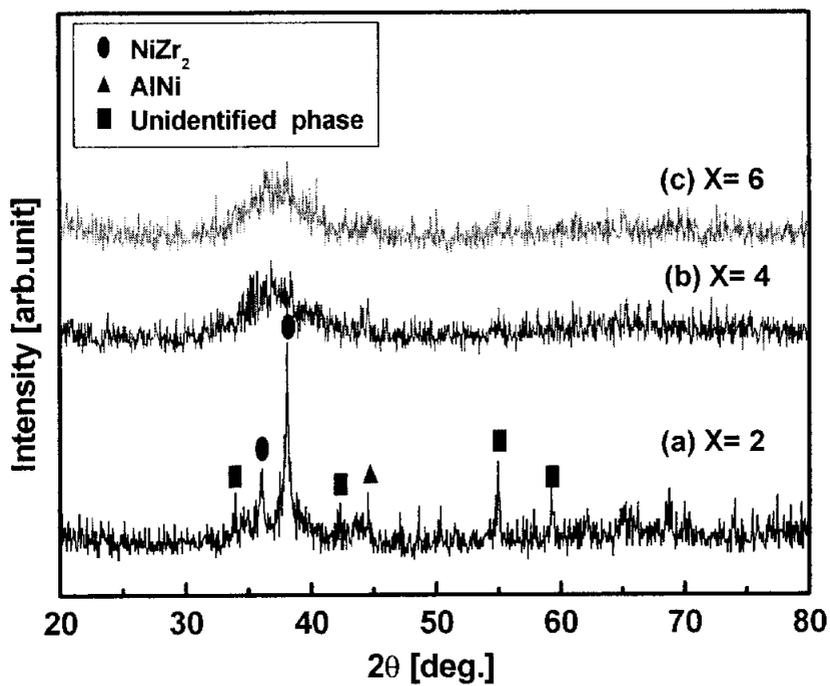


Fig. 19 X-ray diffraction patterns of the $Zr_{57}Cr_5Cu_{19.5-x}Ni_{8.5+x}Al_{10}$ ($x= 2, 4, 6$) bulks.

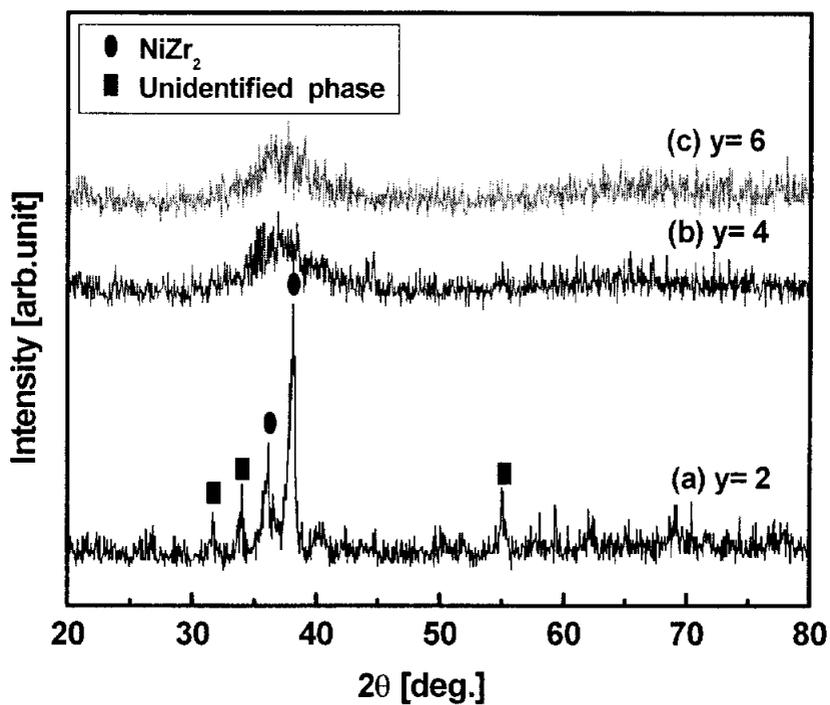


Fig. 20 X-ray diffraction pattern of the $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{16.5-y}Al_{6+y}$ ($y= 2, 4, 6$) bulks.

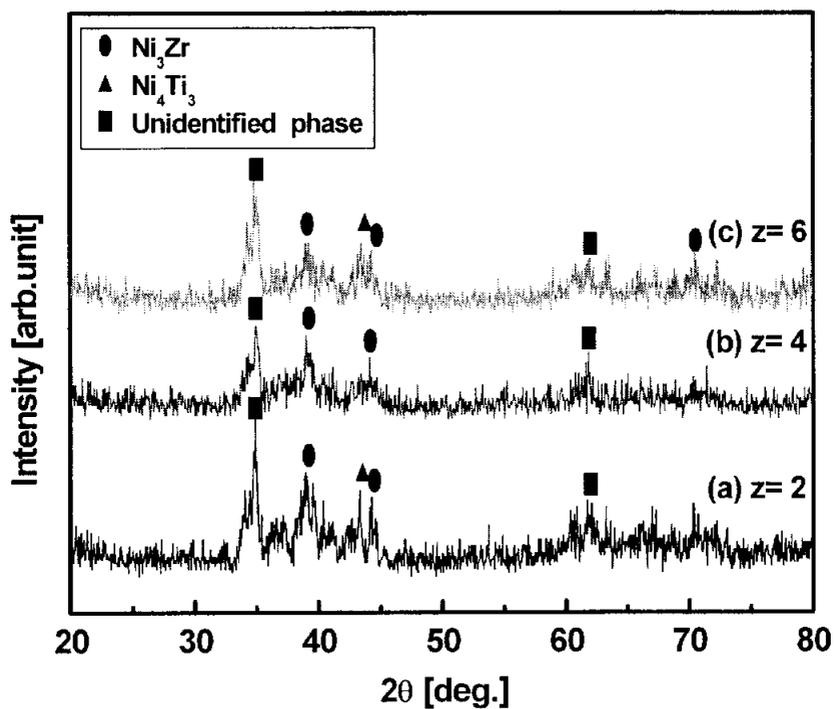


Fig. 21 X-ray diffraction pattern of the $\text{Zr}_{54}\text{Ti}_3\text{Cr}_5\text{Cu}_{19.5-z}\text{Ni}_{8.5+z}\text{Al}_{10}$ ($z = 2, 4, 6$) bulks.

킨 경우의 DSC 결과를 나타내고 있다. Ti이 3% 첨가된 시료에서는 모든 실험조성에서 첨가원소에 상관없이 결정질 피크가 보였으며, XRD 동정결과 Ni_3Zr , Ni_4Ti_3 로 확인되었다.

리본제조 후에 측정한 DSC 결과에서 T_g 와 T_x 값을 살펴보면 Ni의 양이 10.5% 일 경우에는 12.5, 14.5%일 경우와 비교하여 T_x 가 상대적으로 낮은 값을 나타내었으며, 그에 따라서 ΔT_x 가 작아지는 경향을 보였다. 즉, 비정질 형성능이 떨어진다는 것이 판명되었다. 또한, Al의 양을 변화시킨 시료에 대해서도 Al이 8%인 경우에는 10, 12%일 때와 비교하여 과냉각 액체영역이 좁은 것을 확인할 수 있었으며 비정질 형성능이 떨어진다는 것을 알 수 있었다. Ti을 3% 첨가한 경우의 시료들은 리본제조시의 DSC 분석 결과에서 알 수 있듯이 Ti이 첨가되지 않은 시료에 비해 열적 안정성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 이유로 인해 비정질 벌크가 형성되지 못한 것으로 추측된다.

4.2.3 열분석

그림 22, 그림 23 및 그림24는 금형주조된 벌크의 DTA 분석결과를 나타내고 있다. 그림 22는 Cu와 Ni의 양을 치환하여 Ni 첨가량을 10.5, 12.5, 14.5%로 2%씩 변화시켰을 때의 DTA 분석결과이다. 각 시료들의 융점의 변화는 각각 1133.5K, 1129.6K, 1130.6K 로 거의 비슷한 결과를 나타내었다. 그림 23은 Ni과 Al의 양을 치환하여 Al의 양을 8, 10 및 12%로 2%씩 증가시켰을 때의 DTA 결과이다. Al의 양이 10%일 경우에는 8%일 경우보다 1134.2K에서 1129.6K로 융점이 다소 낮아졌지만, Al의 양이 12%가 되었을 경우에는 1151K로 융점이 다시 높아졌다. 그림 24는 Ti을 3% 첨가한 후에 Cu와 Ni을 치환하여 Ni의 양을 10.5, 12.5 및 14.5%로 2%씩 변화시킨 경우의 DTA 분석결과를 나타내고 있다. Ni의 양이 10.5%에서 12.5%로 증가했을 때는 융점이 1121K에서 1118K로 다소 낮아졌지만, Ni의 양이 14.5%일 경우에는 1131.5K로 다시 융점이 높아졌다.

그림 25는 제조된 비정질 벌크 합금의 DSC 분석결과를 나타내고

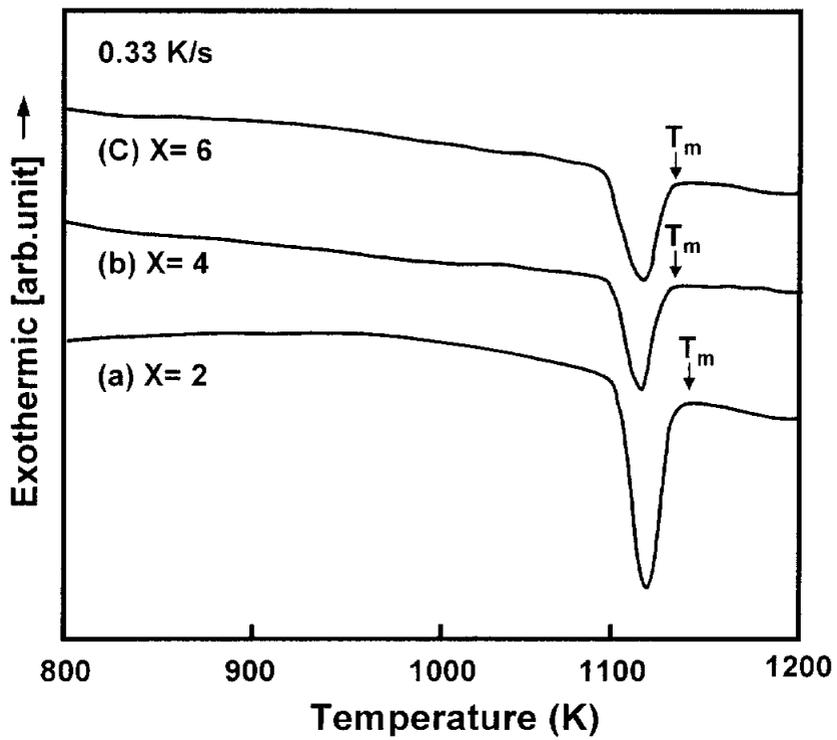


Fig. 22 DTA curves of the $Zr_{57}Cr_5Cu_{19.5-x}Ni_{8.5+x}Al_{10}$ ($x= 2, 4, 6$) bulks.

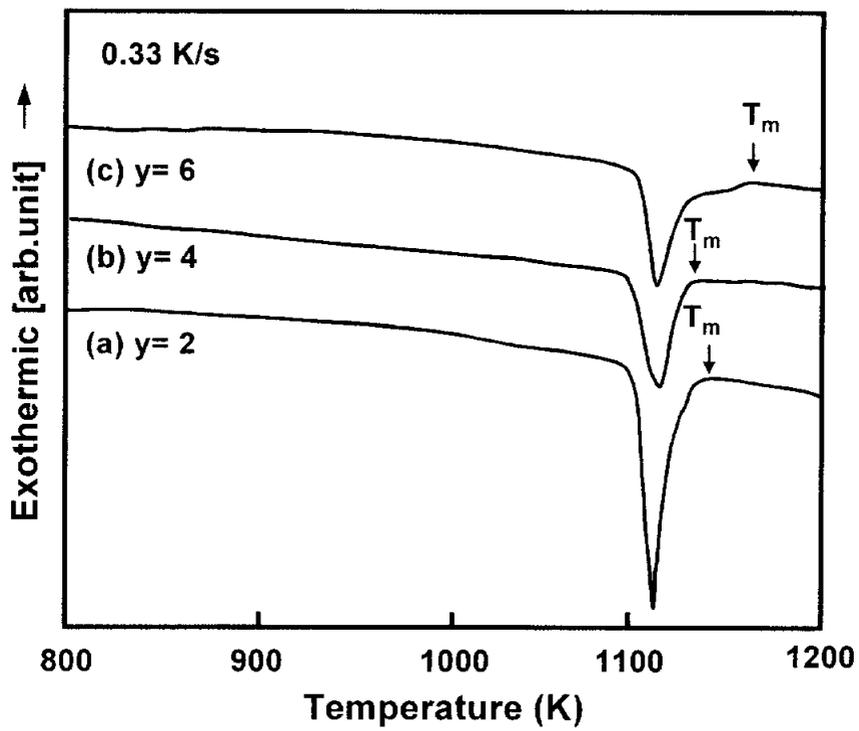


Fig. 23 DTA curves of the $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{16.5-y}Al_{6+y}$ ($y= 2, 4, 6$) bulks.

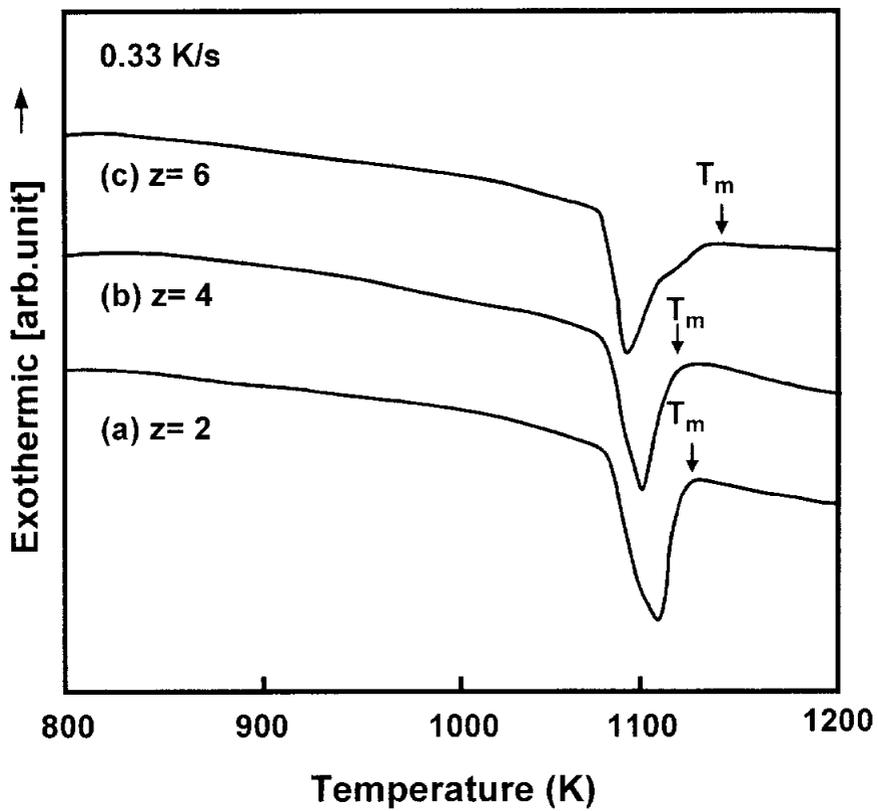


Fig. 24 DTA curves of the $Zr_{54}Ti_3Cr_5Cu_{19.5-z}Ni_{8.5+z}Al_{10}$ ($z=2, 4, 6$) bulks.

있다. $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{12.5}Al_{10}$ 합금조성의 경우에는 유리화 온도(T_g)가 678K, 결정화 온도(T_x)는 752K, ΔT_x 는 74K를 나타내었다. $Zr_{57}Cr_5Cu_{13.5}Ni_{14.5}Al_{10}$ 합금조성의 경우에는 유리화 온도(T_g) 676K, 결정화 온도(T_x)는 750K, ΔT_x 는 74K를 나타내었다. $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{10.5}Al_{12}$ 합금조성의 경우에는 유리화 온도(T_g) 685K, 결정화 온도(T_x)는 764K, ΔT_x 는 79K를 나타내었다. 환산유리온도(T_{rg})의 경우에는 각각 0.60, 0.60, 0.60의 값을 나타내었다. 전체적인 비정질 형성능을 살펴보았을 때, $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{10.5}Al_{12}$ 합금조성의 시료가 제조된 다른 두 조성의 시료에 비해서 T_g 가 높고, ΔT_x 값이 크므로 비정질 형성능이 가장 좋다는 것을 확인할 수 있었다.

4.2.4 경도측정

그림 26는 금형주조된 시료의 미소경도값을 나타낸 것이다. Ni의 양을 2%씩 증가시킨 시료의 경우에는 MHV 582.0, 472.0, 447.0으로 경도값이 점점 저하하는 경향을 보이고 있다. Al의 양을 2%씩 증가시킨 경우에는 MHV 473.3, 472.0, 478.8 로 거의 차이가 없이 나타났다. Ti을 3% 첨가한 후에 Ni의 양을 2%씩 증가시킨 경우에는 MHV 553.2, 576.6, 571.1의 값을 나타내었다. 예상과는 달리 결정질 벌크에 비해 비정질 벌크의 경도가 대체적으로 낮은 값을 나타내었는데, 앞서 살펴본 그림 21의 XRD 분석 결과를 보면 Ti이 첨가되었을 경우에는 Ni_3Zr , Ni_4Ti_3 의 금속간 화합물이 확인되었다. 따라서, 이러한 결과는 결정질 벌크가 비정질 벌크와는 달리 금속간 화합물로 아주 강한 결합력을 가지고 있기 때문으로 추측된다. 실제로 제조된 비정질 벌크의 경도값은 다른 참고문헌에서도 유사한 값을 나타내고 있다.⁽¹¹⁾

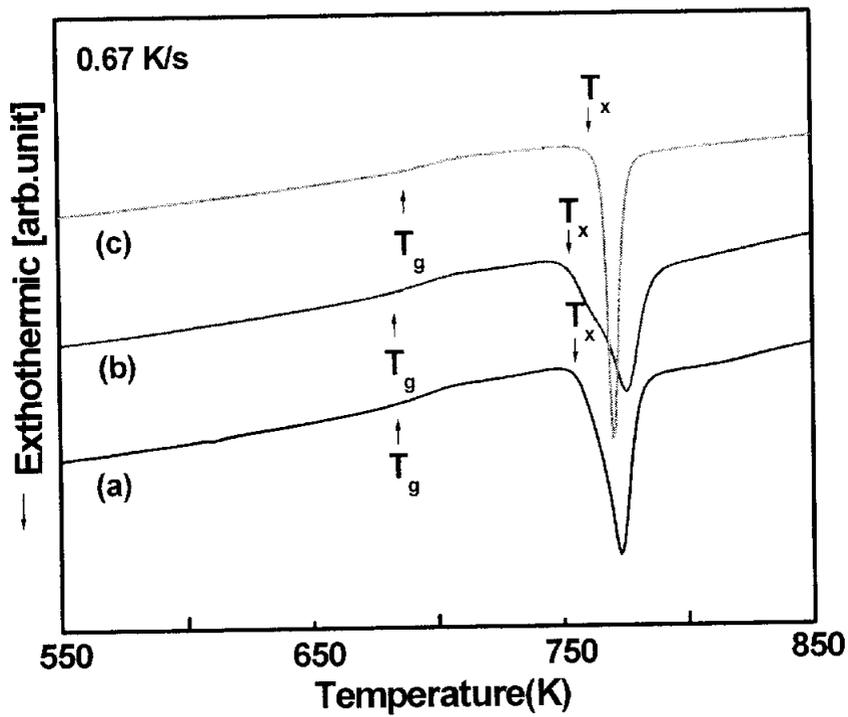


Fig. 25 DSC curves of amorphous bulks.

(a) $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{12.5}Al_{10}$

(b) $Zr_{57}Cr_5Cu_{13.5}Ni_{14.5}Al_{10}$

(c) $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{10.5}Al_{12}$

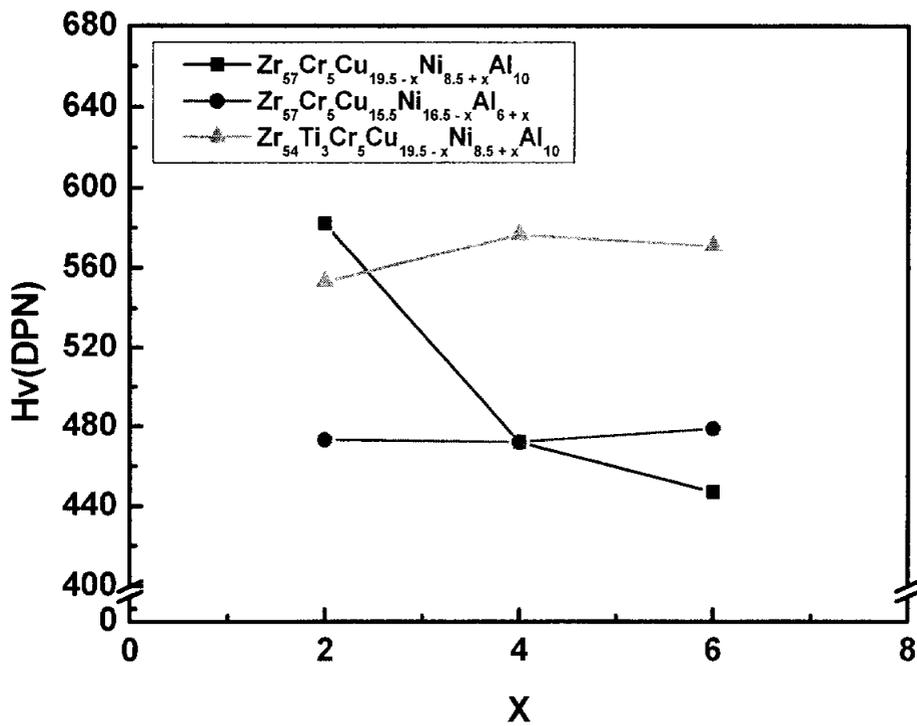


Fig. 26 Microvickers hardness of the bulks.

4.2.5 압축시험평가

그림 27은 금형주조된 비정질 벌크 합금의 압축시험 결과를 나타내고 있다. $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{12.5}Al_{10}$ 합금조성의 경우에는 파단시까지의 변형율이 0.12%였고, 압축강도는 1.83GPa이었다. $Zr_{57}Cr_5Cu_{13.5}Ni_{14.5}Al_{10}$ 합금조성의 경우에는 파단시까지의 변형율이 0.10%였고, 압축강도는 1.84GPa이었다.

그림 28은 $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{12.5}Al_{10}$ 비정질 벌크 합금의 압축파단면 SEM 사진이다. 사진에서 보는바와 같이 전형적인 vein pattern을 확인할 수 있었으며, 점성유동에 대한 파면의 증거를 확인할 수 있었다.

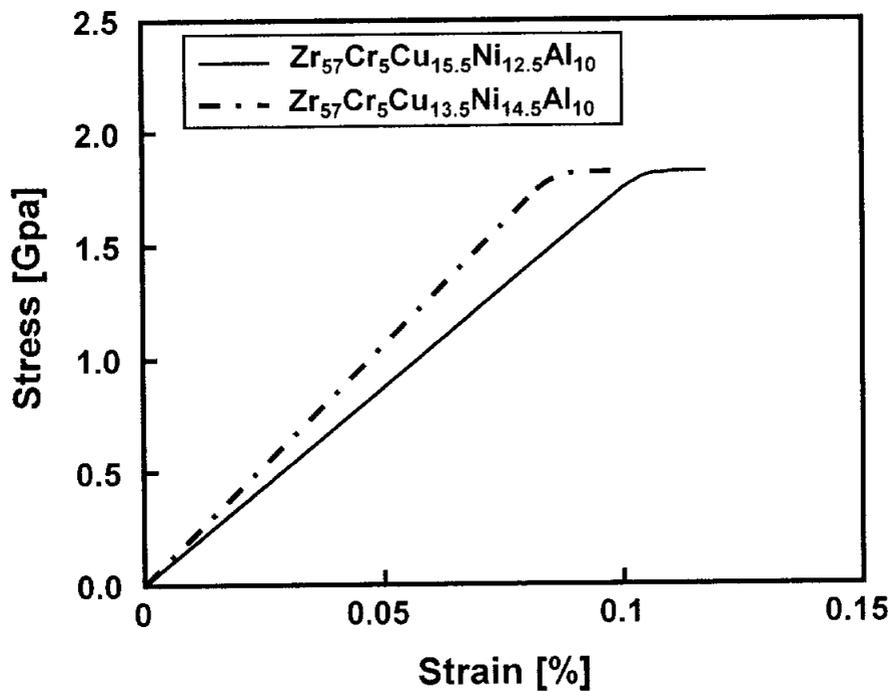


Fig. 27 Compressive stress-strain curves of amorphous alloys.

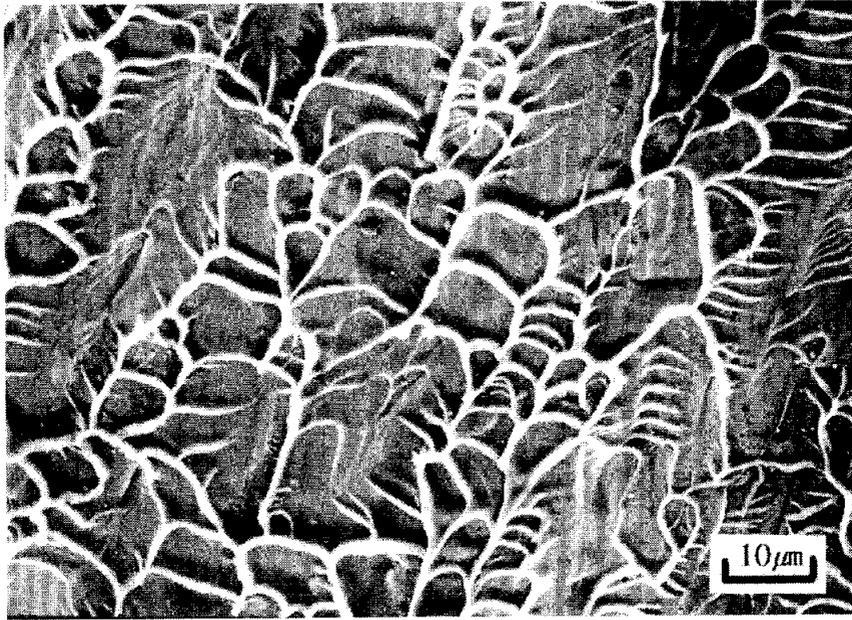


Fig. 28 Compressive fracture behavior of an amorphous $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{12.5}Al_{10}$ alloy.

제 5 장 결 론

Zr-Cu 합금계에서 Cu, Ni, Al의 함량을 변화시켜 제조된 ribbon 및 bulk 의 비정질 형성능을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 본 실험에서 사용된 모든 합금조성에서 단롤형 급속응고장치로 비정질 ribbon (폭 1.0~1.2mm, 두께 30 μ m)을 제조할 수 있었다.
2. Cu-mold를 이용하여 금형주조한 결과 $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{10.5}Al_{12}$, $Zr_{57}Cr_5Cu_{13.5}Ni_{14.5}Al_{10}$, $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{12.5}Al_{10}$ 합금조성에서 직경 3mm \times 길이 50mm의 봉상 비정질 bulk를 제조할 수 있었다. 특히, 비정질 형성능이 좋은 $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{10.5}Al_{12}$ 합금의 ΔT_x 는 79K였고, T_{rg} 값은 0.60이었다.
3. 단롤형 급속응고 장치에서 제조된 ribbon의 미소경도를 측정한 결과 Ni 및 Al의 첨가량이 증가할수록 경도값은 증가하였다. 그러나, Ti이 첨가될 경우에는 경도값이 감소하는 경향을 보였다.
4. 제조된 bulk의 미소경도를 측정한 결과 비정질 bulk의 경우에는 비정질 ribbon의 측정결과와 별 차이가 없었다.
5. 비정질 벌크 합금의 압축시험 결과 $Zr_{57}Cr_5Cu_{15.5}Ni_{12.5}Al_{10}$ 합금조성의 경우에는 파단시까지의 변형율이 0.12%, 압축강도는 1.83GPa이었다. $Zr_{57}Cr_5Cu_{13.5}Ni_{14.5}Al_{10}$ 합금조성의 경우에는 파단시까지의 변형율이 0.10%, 압축강도는 1.84GPa이었다.
6. 압축파단면을 SEM으로 관찰한 결과, 비정질 합금의 전형적인 vein pattern을 확인할 수 있었다.

제 6 장 참고 문헌

- 1) 増木 建, 鈴木謙爾 アモルファ스金屬의 基礎 オーム社 (1982) .
- 2) W. Klement, R. H. Wilens, and P. Duwez : Nature, Vol. 187 (1960), p. 869-70 .
- 3) 최철진 : 한국주조공학회지, 제21권, 제 5호(2001,10), p. 286-289 .
- 4) N. Mattern, U. Kühn, H. Ehrenberg, J. Neufeind, J. Eckert : Acta Materialia, 50 (2002), p. 305-314 .
- 5) Chunfei Li, Junji Saida, Mitsuhide Matsushita, Akihisa Inoue : Material Science and Engineering A, 304-306 (2001), p. 380-384 .
- 6) Akihisa Inoue, Tao Zhang, and Tsuyoshi Masumoto : Journal of Non-Crystalline Solids, 156-158 (1993), p. 473-480 .
- 7) G. Abrosimova, A. Aronin, D. Matveev, I. Zverkova : Journal of Materials science, 36 (2001), p. 3933-3939 .
- 8) A. Peker and W. L. Johnson : Appl. Phys. Lett., 63 (1993), p. 2342-2344 .
- 9) N. Mattern, J. Eckert, M. Seidel, U. Kühn, S. Doyle, I. Bächer : Materials Science and Engineering A, 226-228 (1997), p. 468-473 .
- 10) Xianghong Lin : Ph. D. Thesis, California Institute of Technology (1997) .
- 11) Akihisa Inoue, Tao Zhang and Tsuyoshi Masumoto : Mater. Trans., JIM, Vol. 36, No. 3 (1995), p. 391-398 .
- 12) L. Q. Xing, P. Ochin, M. Harmelin, F. Faudot, J. Bigot : Journal of Non-Crystalline Solids, 205-207 (1996), p. 597-601 .
- 13) Akihisa Inoue : Acta Materialia, 48 (2000), p. 279-306 .
- 14) A. K. Niessen, F. R. de Boer, R. room, P. F. de Châtel, W. C. M. Mattens and A. R. Miedema : Calphad., Vol. 7, No. 1 (1983), p. 51-70 .

- 15) K. Hasimoto and A. inoue : Amorphous and Nanocrystalline Materials October 2000 .
- 16) Amorphous Metallic Alloy, ed. by F.E. Luborsky, (Butterworths, London 1983) .
- 17) X. H. Lin and W. L. Johnson : J. Appl. phys., 78 (1995), p. 6514-6519 .
- 18) Yoshihito Kawamura and Yasuhide Ohno : Scripta Materialia, 45 (2001), p. 127-132 .
- 19) Cang Fan, Dmitri V. Louzguine, Chunfei Li, and Akihisa Inoue : Applied Physics Letters, Vol. 75, No. 3 (1999), p. 340-342 .
- 20) H. S. Chen : Mater. Sci. Eng., 23 (1976), p. 151-154 .
- 21) Cang Fan, Chunfei Li, and Akihisa Inoue : Physical Review B. third series, Vol 61, No 6 (2000), p. R3761-R3763 .
- 22) Akihisa Inoue : Mater. Trans., JIM, Vol. 36, No. 7 (1995), p. 866-875 .

감사의 글

“세월은 흘러가는 것이 아니라, 쌓여가는 것이다” 라는 말이 있습니다. 지난 2년간의 지나온 시간들, 아니 쌓여온 시간동안 이 부족한 논문이 완성되기까지 도움을 주신 많은 분들의 얼굴을 떠올려 봅니다.

제 대학원 생활동안 작은 것 하나하나까지도 일일이 지적해 주시며, 이 논문이 완성되기까지 온갖 정성을 다 쏟아 지도해 주신 김 성 규 교수님께 고개숙여 감사드립니다. 또한, 학부 때부터 지금까지 끊임없는 충고와 격려로 이끌어주신 박 흥 일 교수님께도 진심으로 감사드립니다.

논문심사를 맡아 주시면서 날카로운 지적과 조언으로 도움을 주신 방 국 수 교수님, 이 길 근 교수님께도 감사의 마음을 전합니다. 그리고, 때론 엄하게 때론 자상하게 대학원 생활을 이끌어 주신 김 우 열 교수님, 조 상 명 교수님, 이 병 우 교수님, 서 원 찬 교수님께도 감사의 마음을 전합니다. 사소한 질문에도 귀기울여 주시며, 꼼꼼히 설명해주시던 박 봉 규 박사님에게도 감사의 마음을 전합니다. 여러 교수님들의 덕분으로 이 논문이 완성되었다 생각합니다.

대학원 생활하면서 서로서로 의지하며 힘이 되어주었던 실험실 식구들의 얼굴이 떠오릅니다. 응고가공 실험실의 동기인 김 성덕, 후배인 예환, 종모, 현수, 호일에게 고마운 마음을 전합니다. 2년의 시간동안 같이 고민하고 격려해주며, 눈물과 웃음을 함께 했던 병철이, 호재형, 현상형, 훈성에게도 고마움을 전합니다. 학과 조교를 맡으면서 바쁜 시간중에도 사소한 부탁하나까지 웃으면서 들어주던 현준, 학교로 다시 돌아온 정수, 언제나 실험에 바쁜 대영, 밝은 웃음으로 대해 주던 태교씨에게도 감사의 마음을 전합니다. 내 작은 부탁들을 웃으면서 들어주던 이제 대학원에 입학하는 후배들. 영진, 건우, 중석에게도 고마움을 전합니다. 또한, 학부생인 상록, 지경, 충선, 회재, 육진에게도 고마운 마음을 글로써 대신합니다.

비록 과는 다르지만 같이 밤새우며 실험하고, 도움을 주었던 진석선
배, 지금은 일본에서 연구중인 영주형, 고민을 들어주며 용기를 북돋아주
던 영석형, 실험을 도와준 한성씨에게 감사의 마음을 전합니다.

결에서 도움을 주진 못했지만 마음으로 항상 저를 위해주던 친구들도
빼놓을 순 없군요. 항상 학교에 있는 저를 걱정해주며 위로의 말을 아끼
지 않던 성부, 장우, 거제도에 취직한 정현형, 교정작업을 도와준 외금,
그 외에 많은 학과동기들에게 고마움을 전합니다. 또, 이름을 일일이 열
거할 수 없을 만큼 많은 내 소중한 사람들 모두에게 감사의 인사를 올립
니다.

저를 이때까지 키워주시며 아무런 걱정없이 학업에 전념하게 해주신
부모님. 감사드립니다. 언제나 끼니는 잘 챙겨먹는지, 잠자리는 어떤지
걱정해주시며 보살펴 주신 덕분에 이 논문이 완성되었습니다. 또, 마음
으로 항상 따뜻하게 챙겨주던 하나뿐인 동생에게도 감사의 마음을 전합
니다.

제 좌우명은 “끝은 없다. 시작일 뿐이다.”입니다. 이 논문을 완성함으
로써 하나의 산을 넘었다고 생각합니다만 여기서 끝이 아니라, 더 나은
모습, 더 노력하는 자세로 고마운 모든 사람들에게 보답하고자 합니다.
항상 노력하는 자세와 성실한 마음으로 생활할 것임을 다짐합니다.

마지막으로 제가 이 자리에 있기까지 물심양면으로 힘써주신 제 아버
님, 어머님께 다시 한번 고개숙여 감사드리며, 이 논문을 바칩니다.

2002년 12월 31일 새해를 기다리며.....
강 종 태