

T17
53.4
13
=2

工學碩士 學位論文

Zr계 비정질 합금 제조 및 특성에 관한 연구

指導教授 鄭海用

이 論文은 鄭海用 先生의 指導 하에 完成된 것으로 提出함



2003年 2月

釜慶大學校 大學院

材料工學科

金美惠

金美惠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



Fabrication and Properties of Zr-based Bulk Metallic Glasses

Mi-Hye Kim

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

Abstract

Zr₅₅Al₁₀Cu₂₀Ni₁₀Pd_(5-x)Ag_x (x=0, 1, 2, 3, 4, 5at%) alloys were obtained by melt spun(ribbon) and injection casting(bulk) method. Their thermal stability, glass forming ability and mechanical property as well as the effects of the element Ag have been investigated.

As a results, Zr₅₅Al₁₀Cu₂₀Ni₁₀Pd_(5-x)Ag_x (x=0, 1, 2, 3, 4, 5at%) alloy melt-spun exhibits a supercooled liquid region(ΔT_x) exceeding 91K before crystallization. The largest ΔT_x reaches as large as 126K for the Zr₅₅Al₁₀Cu₂₀Ni₁₀Pd₅alloy. The reduced glass temperature, T_{rg} increased with increase Ag content. The largest T_{rg} is obtained for the Zr₅₅Al₁₀Cu₁₀Ni₁₀Ag₅ alloy. The bulk amorphous alloy Zr₅₅Al₁₀Cu₁₀Ni₁₀Ag₅ rod with 3mm in diameter was fabricated by injection casting. H_v and Yield Strength increased with increase Ag content and the largest value obtained for the Zr₅₅Al₁₀Cu₁₀Ni₁₀Ag₅ bulk amorphous alloy.

<목 차>

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 비정질합금	3
2.1.1 비정질합금의 정의	3
2.1.2 비정질합금의 합금성분	3
2.2 비정질합금의 특성	8
2.2.1 유리전이	8
2.2.2 열적 성질	9
2.2.3 기계적 성질	14
2.3 벌크 비정질합금	16
2.3.1 벌크 비정질합금의 연구	16
2.3.2 벌크 비정질합금의 제조	17
2.4 비정질형성능에 영향을 주는 인자	19
3. 실험 방법	23
3.1 합금제조	23
3.1.1 모합금제조	23
3.1.2 급속 응고법을 이용한 리본 시편 제조	23
3.1.3 분사주조법을 이용한 벌크 비정질 시편제조	24
3.2 X선 회절 분석	29
3.3 열분석	29
3.3.1 시차주사열량 분석	29
3.3.2 시차열분석	30
3.4 기계적 성질 평가	30
4. 실험결과 및 고찰	31
4.1 비정질형성능 평가	31
4.1.1 급속응고를 통한 비정질화	31
4.1.2 분사주조법을 이용한 비정질형성능 평가	41
4.2 기계적 성질	44
5. 결 론	49
참고문헌	50

1. 서 론

첨단 산업이 발전함에 따라 제품의 고효율화, 소형화 및 다기능화 등 환경보호를 위한 각종 규제, 에너지 절약 사업이 추진되고 있다. 이러한 시대적 요구에 따라 금속소재도 고기능성 위주의 개발이 이루어지고 있으며 비정질합금도 그러한 신소재중의 하나로 주목받고 있다.

1960년 금속 응고법을 이용하여 Au-Si 계 비정질합금이 Duwez에 의해 최초로 개발된 이후⁽¹⁾, 비정질합금에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 액체상태의 무질서한 원자구조를 갖는 비정질합금은 결정질 재료에 비해 강도, 내식성 및 연자기 특성 등에서 매우 우수한 성질을 나타낸다고 보고되고 있다⁽²⁾. 하지만 비정질합금의 우수한 특성에도 불구하고 그 응용범위가 제한적이다. 그 이유는 비정질상을 제조하기 위해서는 통상 10^5 - 10^6 K/s의 매우 높은 냉각속도가 필요하며 이에 따라 제조되는 시편도 냉각속도를 높이기 위한 제조공정상의 특성으로 인하여 리본, 박막 및 분말 등 형상으로 제한되기 때문이다. 빠른 냉각속도를 얻기 위해서는 높은 온도 구배 또는 단위 체적당 넓은 표면적이 요구된다. 따라서 괴상의 비정질을 액상으로부터 직접 얻기 위해서는 비정질형성을 위한 임계냉각속도가 낮아야만 한다고 보고되고 있다.

1990년을 전후하여 깊은 공정(deep eutectic) 거동을 보이는 다양한 다성분계 합금에서 10^2 K/s의 낮은 임계냉각속도에서도 비정질이 형성되는 벌크 비정질합금인 Mg-TM-Ln(Ln=lanthanide metal)⁽³⁾, Ln-Al-TM(TM=6-8족 전이 금속)⁽⁴⁾, Zr-Al-TM⁽⁵⁾, Hf-Al-TM⁽⁶⁾, Ti-Zr-TM⁽⁷⁾ 등의 합금이 발견됨에 따라 제조형상과 크기의 제한이 작아졌다. 따라서 비교적 큰 크기의 벌크 비정질합금을 제조할 수 있어 비정질합금 실용화의 새로운 전기를 맞이하게 되었다. 이러한 벌크형 비정질합금은 이미 특수 용도로

실용화되고 있으며, 응용범위의 확대를 위한 많은 연구개발이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

다성분계 합금들 중에 Zr계 비정질합금은 비정질형성능(Glass Forming Ability, GFA)이 크다고 알려진 Pd계와 Pt계 비정질합금보다 더 큰 비정질형성능을 가진다고 보고되고 있다. 1-100K/s의 낮은 임계냉각속도를 가지는 Zr-Ni-Cu-Al⁽⁸⁾, Zr-Ti-Ni-Cu-Be⁽⁹⁾, Zr-Ti-Cu-Ni⁽¹⁰⁾ 및 Zr-Ti(Nb)-Cu-Ni-Al⁽¹⁰⁾계 합금이 이에 포함된다. Zr계 합금은 우수한 기계적 성질, 내식성 및 낮은 열팽창 계수⁽¹¹⁾ 등의 성질을 가지고 있어, 항공기, 자동차용 부품 등 부식에 강한 여러 가지 기계부품에 이용하려는 연구가 진행되고 있는 데, Zr-Al-Cu-Ni계는 3원계 Zr-Ni-Cu계 비정질합금보다 산화가 느리게 일어나고 높은 탄성력을 가지고 있어서 골프 클럽 등에 이용되고 있다⁽¹²⁾. 이 연구결과로 보아 4원계 Zr-Al-Cu-Ni 합금보다 다원계 합금을 설계함으로서 또 다른 우수한 성질을 가지는 Zr계 비정질합금의 제조가 가능하리라 생각하여 본 연구를 수행하게 되었다.

따라서 본 연구에서는 새로운 다성분계 Zr계 벌크 비정질합금을 개발하고자, 4원계 Zr-Al-Cu-Ni 합금 조성에 제 5, 6원소로 Pd과 Ag를 첨가함으로서 비정질 형성능과 기계적 성질에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 이론적 배경

2.1 비정질합금

2.1.1 비정질(amorphous)합금의 정의

비정질(non-crystalline, amorphous)은 장범위 규칙도(long-range order)를 가지지 않고 액상그대로의 원자구조를 지닌 채, 유리전이온도 (glass transition temperature, T_g)이하로 냉각되어 굳은 액상으로써 통상 3배의 원자거리 안에서 규칙도가 존재하지 않을 경우를 일컫는다.

과냉된 액체의 안정성에 대한 정보는 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC) 등의 열분석을 통해서 얻을 수 있는 데, 그림 1은 DSC로 측정된 전형적인 비정질의 열량변화 곡선이다. 비정질상을 상온에서부터 가열하면 T_g 에서 구조 완화되고, 그 이후 과냉된 액상으로 존재하다가 결정화개시 온도(Crystallization Temperature, T_x)에 이르면 열적 활성화과정인 결정화를 거치게 되어 마지막으로 용융점(T_m)에서 완전한 액상으로 변태하게 된다.

2.1.2 비정질합금의 합금 성분

비정질합금은 금속-반금속계(metal-metalliod system)와 금속-금속계(metal-metal system)의 두 범주로 나눌 수 있다. 금속-반금속계는 80%의 전이 금속(Fe, Ni, Co 등)과 20%의 반금속(P, S, C, Si 등)으로 이루어져 있다. 금속-금속 비정질합금계는 주기율표상의 앞쪽에 있는 전이금

속(Zr, Ti, Nb 등) 혹은 희토류금속(Ta 등)과 주기율표의 뒤쪽에 있는 전이금속(Cu, Ni, Co 등)을 합금화한 것이다.

표 1은 공식적으로 발표된 각각 합금계 항목들의 데이터를 년도별로 요약하여 나타낸 것이다. 벌크 비정질합금은 비철계와 철계 합금으로 나누어진다. 비철계 합금은 Mg-Ln-M (M=Ni,Cu or Zn)⁽¹³⁾, Ln-Al-TM⁽¹⁴⁾, Zr-Al-TM⁽¹⁵⁾, Zr-Ti-Al-TM⁽¹⁶⁾, Ti-Zr-TM⁽¹⁷⁾, Zr-Ti-TM-Be⁽¹⁸⁾, Zr-(Nb,Pd)-Al-TM⁽¹⁹⁾, Pd-Cu-Ni-P⁽²⁰⁾, Pd-Fe-Ni-P⁽²¹⁾, Ti-Zr-Ni-Cu-Sn⁽²²⁾, Ti-Zr-Ni-Cu-(Si,B)⁽²³⁾, Ni-Ti-P⁽²⁷⁾, Ni-Nb-(Cr,Mo)-(P,B)⁽²⁸⁾계가 있고, 철계 합금은 Fe-(Al,Ga)-반금속⁽²⁴⁾, (Fe,Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb)-B⁽²⁵⁾, Fe-Co-Ln-B⁽²⁶⁾ 합금으로 이루어졌다. 비철계 합금의 연구가 이루어지고 난 후 지난 4년 동안은 철계 합금이 발견되었다. 이들 합금 성분은 5개 그룹으로 나누어지는데 그림 2는 그들 그룹을 나타낸 것이다. 첫번째 그룹(i)은 ETM(또는 Ln), Al, LTM을 함유하고 있고 그 예로 Zr-Al-Ni, Ln-Al-Ni계를 들 수 있다. 두번째 그룹(ii)는 Fe-Zr-B, Co-Nb-B 합금계에서와 같이 LTM, ETM으로 구성된다. 세번째 그룹(iii)는 LTM(Fe)-(Al,Ga)-반금속계이고 네번째 그룹(iv)은 Mg-Ln-LTM, ETM(Zr,Ti)-Be LTM계로 나타낸다. 그러나 Pd-Cu-Ni-P와 Pd-Ni-P 계(v)는 원자(LTM, 반금속) 그룹의 두가지 종류만으로 구성된다.

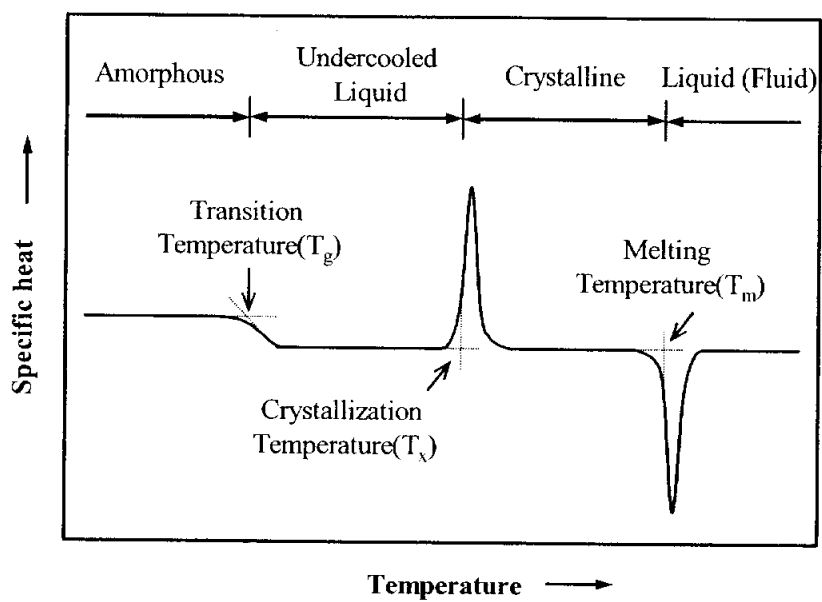


Figure 1. DSC thermogram of the amorphous alloy

Table 1. Bulk amorphous alloy system and calendar years when details about each alloy system were first published

I . Nonferrous metal base	Years
Mg-Ln-M (Ln=Lathanide metal, M=Ni, Cu or Zn)	1988
Ln-Al-TM(TM=VI ~ VIII group transition metal)	1989
Ln-Ga-TM	1989
Zr- Al- TM	1990
Zr- Ti- Al- TM	1990
Ti- Zr- TM	1993
Zr- Ti- Al- TM- Be	1993
Zr(Nb,Pd)- Al- TM	1995
Pd- Ni- Fe- P	1996
Co-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1996
Co- Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Ni-(Zr, Hf, Nb)- (Cr, Mo)-B	1996
Pd- Cu- B- Si	1997
Ti- Ni- Cu- Sn	1998
Ni-(Nb, Cr, Mo)-(P, B)	1999
II . Ferrous group metal base	
Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)	1995
Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1995
Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Fe-Co-Ln-B	1998
Fe-(Nb, Cr, Mo)- (P, C, B)	1999

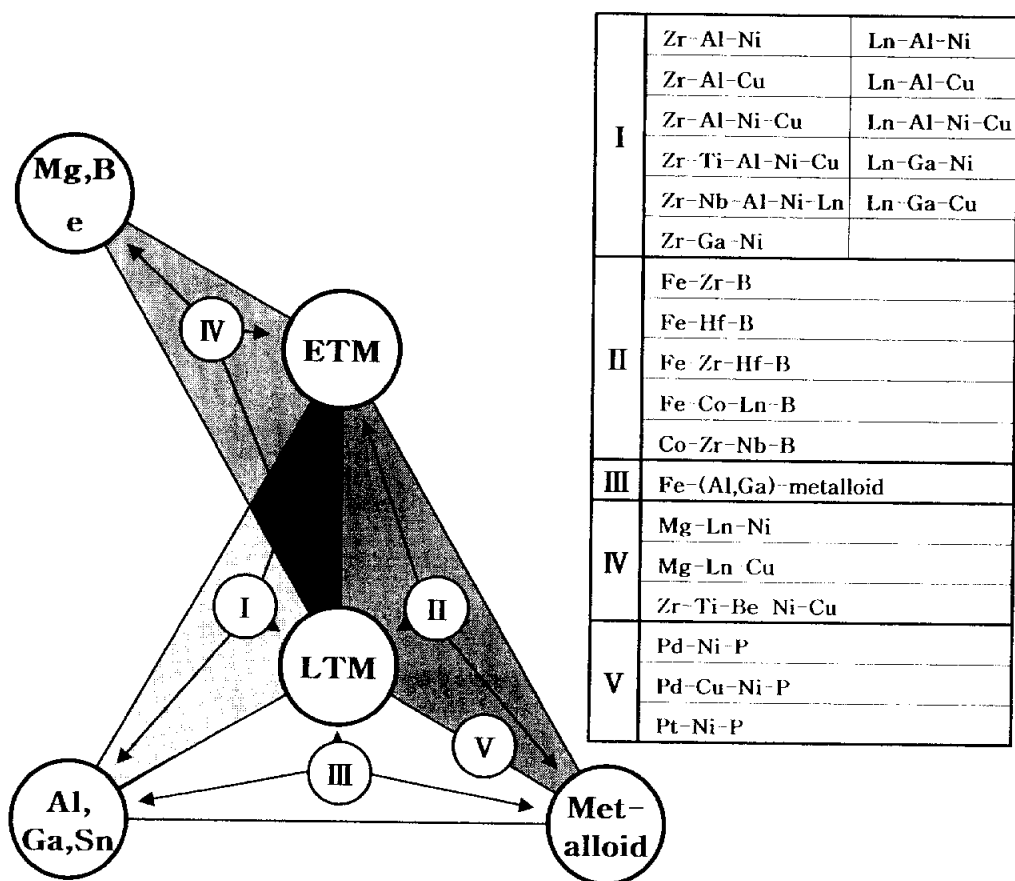


Figure 2. Features of alloy components for bulk amorphous alloys reported to data. ETM and LTM represent the transition metals belonging to groups IV-VI and VII-VIII in the periodic table, respectively

2.2 비정질합금의 특성

2.2.1 유리전이(glass transition)

비정질합금의 가장 중요한 특성은 유리전이이다. 유리전이란, 비정질합금이 온도변화에 따라서 체적 및 열용량의 온도 의존적 특성인 열팽창계수와 비열이 불연속적으로 변화하는 현상을 말한다. 그러나 그 값은 결정이나 액체나 큰 차이가 없다. 그림 3은 온도의 변화에 따른 비정질과 액상과 결정상의 비열 변화를 나타낸 것으로서⁽²⁹⁾, T_g 에서 비열의 불연속적인 변화를 나타낸 것이다. T_g 이하의 비정질을 유리(glass)라 하고 T_g 에서 응고점(T_m)이하까지의 비정질을 과냉각 액체(undercooled liquid)라 한다.

한편 일반적으로 액체를 서냉하면 T_m 에서 결정화된다. 냉각속도를 증가시키면 액상은 T_m 을 통과하여도 바로 결정화되지 않고 어느 온도까지 과냉액체상태를 유지한다. 냉각속도를 빠르게 하여 저온까지 냉각시키면 액상 구조는 그대로 유지된 채 원자의 상호이동이 불가능하여 비정질화된다. 이 고화되는 온도경계는 액상의 점성이 10^{13} poise가 되는 지점으로 간주하며 이 때의 온도를 T_g 라 정의한다. 그림 4는 액체에서 고체로의 냉각과정을 점도 변화의 측면에서 나타낸 것이다⁽³⁰⁾.

또한 유리전이는 부피변화과정을 통해 정의될 수 있다. 그림 5는 액상을 냉각함으로써 나타나는 부피변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 T_m 에서 결정질 고상이 형성되는 경우에는 체적의 급격한 감소를 보이는 반면에 유리가 형성되는 경우에는 T_g 라 불리우는 온도영역에서 체적이 온도에 따라 점진적으로 감소하는 특징이 나타난다. 이와 같은 현상은 체적뿐만 아니라 엔트로피나 엔탈피의 온도에 따른 변화에서도 볼 수 있다. 유리전이현상은 매우 복잡해서 아직도 완전히 이해하고 있다고는 보기 어렵

다. 지금까지 자유부피, 열역학적 상전이, 엔트로피, 구조적인 이완, 점성 등 여러 가지 관점에서 유리전이에 대한 이론들이 전개되었지만 어떠한 다른 이론으로도 이 현상의 모든 국면이 설명되지는 않고 있다.

2.2.2 열적 성질

비정질금속의 본질적인 결점은 열에 대하여 불안정한 구조를 갖는다는 것에 있다. 따라서 열적 안정성도 나쁘게 되는 데, 그 이유는 열을 받을 때 구조완화와 결정화가 일어나기 때문이다. 그림 6은 이 현상을 정성적으로 나타낸 것이다.

비정질고체는 액체(L)를 급냉하여 결정의 핵생성과 성장을 억제하여 T_g 이하에서 얻을 수 있다. 이 T_g 는 냉각속도에 의존하고 속도를 크게 하면 $T_{gs} \rightarrow T_{gf}$ 로 상승한다. 이것은 냉각중에 과냉액체 중의 원자의 확산이 불충분하여 과잉공극을 남긴 채로 고체화되기 때문이며, 이 비정질상 G_f 상을 가열하면 급냉시에 도입된 여분의 과잉공극이 소멸하고, 보다 안정한 상태 G_s 로 전이한다. 이것을 구조완화현상이라 하며 급냉된 그대로의 비정질금속의 성질이 시효에 의해 점점 변화되는 원인이 되는 데, 이 구조완화현상은 비가역현상이며 발생하는 원자의 변위는 한 개의 원자거리보다 작은 단거리범위에서 일어난다. T_x 이상의 온도에서는 원자의 장거리이동(확산)이 일어나 결정화가 일어나며, 체적이 크게 감소하게 된다.

대부분의 합금에서는 곡선 H_A 로 표시한 것 같이 T_g 이하에서 결정화가 시작되지만 비정질 상태의 보다 안정한 금속에서는 곡선 H_B 와 같이 T_g 온도 이상에서 결정화가 된다. 따라서 보다 안정한 성질을 얻기 위해서는 급냉 한 후 T_x 이하에서 일정시간동안 열처리하는 것이 좋다. 비정질금속

은 산화물유리와 비교하여 원자의 확산이 일어나기 쉽고, 결정화온도 T_x 가 낮다. 이 때문에 많은 합금은 구조완화 후 T_g 보다 낮은 온도에서 결정화하게 된다. 또한 T_x 보다 저온에서 열처리하면 구조완화 이외에 단범위 규칙화, 상분리 및 클러스터(cluster)생성 등과 같은 구조변화나 급냉응고시에 도입된 내부응력완화 등의 복잡한 현상이 교차하여 일어나게 된다. 또한 강자성 비정질금속에 있어서는 큐리점 이하에서 유도자기이방성이 일어나고, 이것이 자기불안정의 원인으로 작용하는 것으로 알려져 있다. 비정질금속에 있어서 구조완화가 문제가 되었던 것은, 특히 기계적으로 강인한 비정질상이 결정화되지 않았음에도 불구하고, 열처리함으로써 잘 깨지게 된다는 것이다. 이러한 비정질금속의 구조완화 현상은 많은 연구자들의 흥미를 불러 일으켜 다수의 연구성과가 보고되고 있다. 그 결과 구조완화는 온도와 조성에 의한 것보다는 여러 가지 다른 과정에 의해서 일어난다는 설명을 할 수 있게 되었다. 말하자면, Egami⁽³¹⁾는 (1) 구조결합의 확산, (2) 조성적 단거리 규칙의 형성(Compositional Short Range Order : CSRO), (3) 기하학적 단거리 규칙(Topological Short Range Order : TSRO)의 형성 등 3종류로 분류할 수 있다고 제안하여 많은 주목을 받았으나 최근에는 그 내용들에 약간의 변경이 필요하다고 발표되고 있다. 첫째, 구조결합의 확산이란 생각중에 T_g 에서 동결된 자유체적을 의미한다. 이 결합은 저온에서도 상당히 불안정한 상태로서 단시간의 열처리에 의해 소멸하고, 이것은 양전자 소멸시험^(32,33)으로 관찰할 수 있다. 내부응력의 완화^(34,35)와 내부에너지의 방출⁽³⁶⁾도 구조결합의 확산에 의한 것이다. 두 번째의 조성적 단거리규칙의 형성은 비정질금속이 금속과 비금속원소의 다성분계에서 생길 때, 다른 원소들간의 화학적 결합이 생겨 단거리의 화학량론적 화합물에 가까운 원자배치가 생기는 것을 의미한다. 세 번째의 기하학적 단범위규칙의 형성은 구성원자의 화학적 특성과는 관계가 없고,

각 원자의 근접원자의 변화 없이 원자간 거리와 결합각도 등의 기하학적 배치가 각원자에 의해 조금씩 변화하는 것을 의미한다. 그 때문에 많은 원자의 협력적인 이동이 필요하여 장범위에 미치는 완화현상이 나타난다. 그 규칙변화는 원자위치의 불균일성이 감소하는 방향에서 비가역적인 변화가 있지만, T_g 에서 액체구조로 용해된 것으로 생각된다. 그와 같은 분류는 현재에 있어서 꼭 필요한 것은 아니고, 또한 물리적 성질의 변화에는 이들 전부가 관여되어 서로에게 다른 영향을 미칠 수 있어서 명확히 분리하여 의논한다는 것은 곤란한 일이었으나 두 종류의 단범위규칙성의 형성을 생각해서 많은 실험사실을 설명하려고 시도되고 있다.

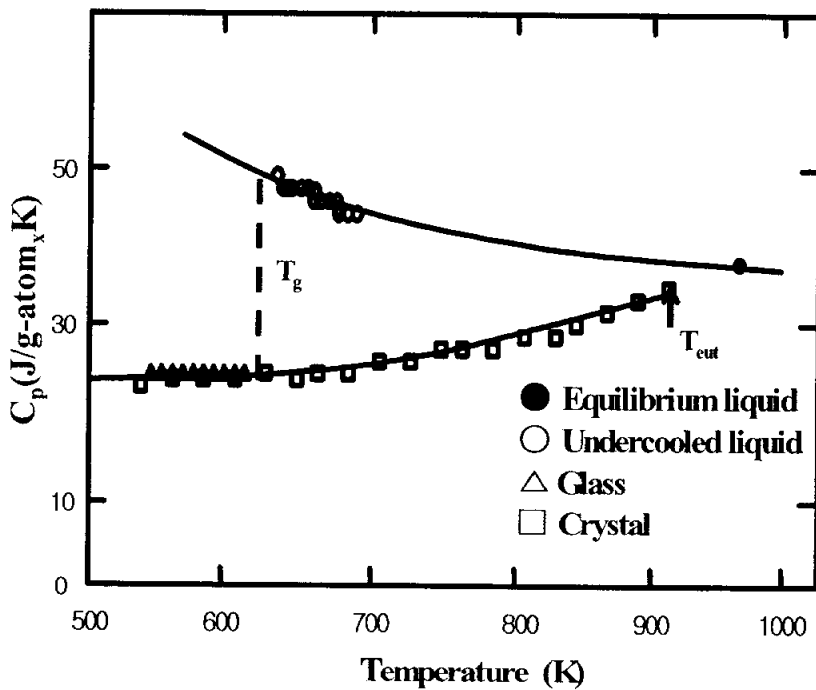


Figure 3. Heat capacity curves of the Zr-Ti-Cu-Ni-Be glass, the corresponding liquid and crystalline solid as a function of temperature

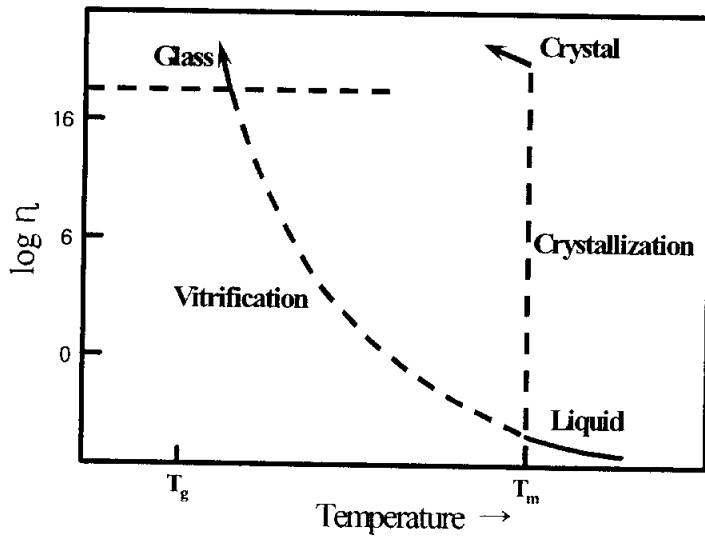


Figure 4. Viscosity(η)-Temperature(T) behavior corresponding to crystallization and vitrification of a metallic mel

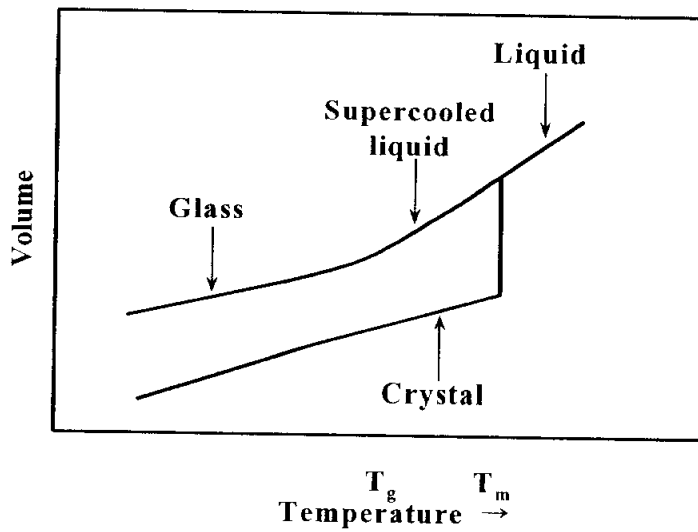


Figure 5. Temperature dependence of the volume for a glass forming material

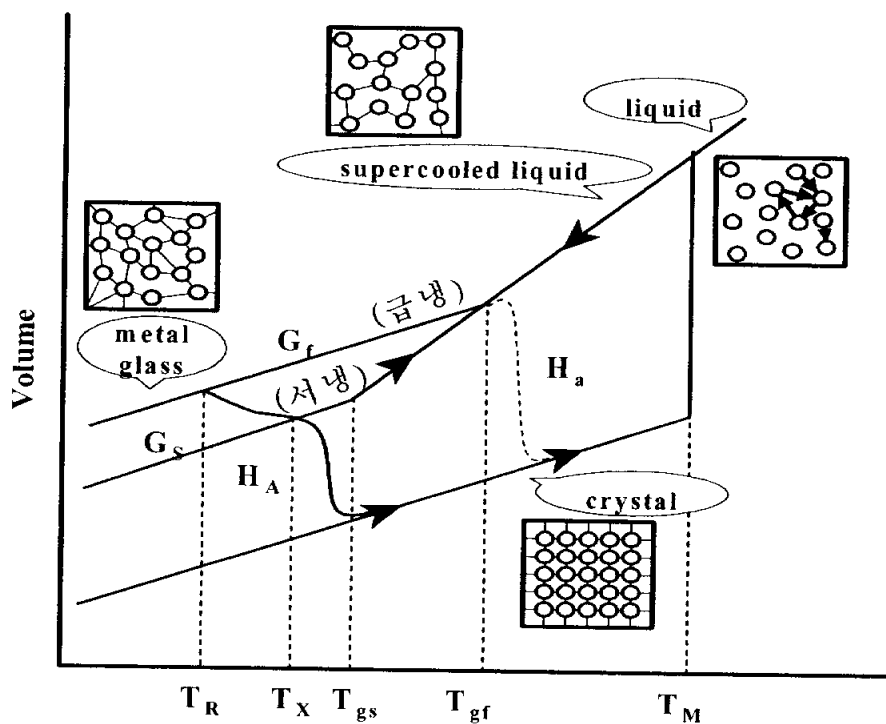


Figure 6. Schematic illustration of the change in volume with temperature as a supercooled liquid is cooled through the glass transition temperature T_g and during heating an amorphous alloy

2.2.3 기계적 성질

1970년대 비정질금속의 리본이 제조된 후 가장 큰 주목을 끌었던 것은 이 재료의 대단히 높은 강도와 풍부한 연성특성이었다. 비정질금속은 결정에서 관찰되는 입계, 쌍정, 적층결함 등과 같은 결정결함이 존재하지 않고, 결정이방성이 없기 때문에 결정금속과는 달리, 특정 활주면이 존재하지 않는다. 따라서 비정질금속에 작용하는 변형기구는 결정금속의 것과는 다르며, 이것이 비정질금속이 결정금속과 비교되는 고강도와 고인성을 가지게 한다고 보고되고 있다.

비정질금속의 인장시험에 따른 응력-변형률 곡선을 보면, 마치 취성재료의 것과 비슷한 모양으로 나타나는 데, 이 때 탄성적 연신율은 1.5~2%정도, 소성적 연신율은 0.1%이상이다. 탄성적 거동에서 외탄성효과가 거론되고 있는 데 이것은 고응력 부분에서 응력-변형률곡선이 직선상의 거동에서 약간 벗어나는 현상으로 재료의 항복에 의해서 생기는 현상이 아니고 불규칙한 원자배열 때문에 외부응력하에서 불안정한 원자가 변위하는데 기인하는 것으로 생각되고 있다. 즉 응력의 일부가 변위된 원자에 의해 완화됨으로서 응력에 대해 시료의 연신율이 비례하지 않는 현상으로 비정질구조 중에는 자유로이 움직이기 쉬운 원자군이 많이 존재하고 있음을 보여주고 있다. 비정질합금의 강성율(G)은 대체적으로 동일조성의 결정합금에 비해 약 30%정도 낮고 Young율(E), 체적 탄성율(B)도 비슷한 경향을 보인다. 이것은 평균화된 원자간의 결합력이 비정질 상태에서 작기 때문이라고 생각할 수 있다. 경도와 강도의 비가 2.5~3.0정도로 비변형 경화성의 이상적 소성체에서 얻을 수 있는 값 2.9와 동일한 값을 나타내고 있으므로 비정질합금은 고강도 재료라고 말할 수 있다. 인성의 경우 통상 고강도재료에서 나타내는 저인성 특성과는 달리 높은 고인성 특성을

가지고 있다. 표 2는 각각 비정질금속의 기계적 특성과 조성별 경도, 인장강도, 영율을 타나낸 것이다.

Table 2. Mechanical properties of amorphous alloy

성 질	특 정
강 도	실용금속재료에 비해 높고, Whisker 강도와외 중간
강 성 율	결정금속에 비해 20~40% 낮다.
탄성변형	결정금속보다 큰 의탄성의 특성이 있다.
소성변형	저온에서는 불균일변형을 하지만 고온변형은 점성적이다.
가공경화	가공경화 현상이 없다.
파괴형식	전단파괴로 파괴전에 전단슬립이 크다.
변형속도효과	겉보기 파괴강도는 변형속도가 커지면 저하한다.
온도효과	강도의 온도의존성이 크고, T_g 부근에서 현저히 증가함.
연성,인성효과	인성이 풍부하다. T_g 부근에서 연성이 크게 증가함.
피로특성	피로한도가 있고, 피로비는 약 0.2~0.3 정도이다.
가 공 성	약 30~50%의 냉각압연과 약 90%의 인발가공이 가능함.

2.3 벌크 비정질합금(bulk amorphous alloys)

2.3.1 벌크 비정질합금의 연구

벌크 비정질합금에 대한 상세한 연구와 체계는 Masumoto, Inoue 등에 의하여 처음 이루어 졌다. 그들 연구의 출발점은 비정질형성에 있어 가장 낮은 임계냉각속도를 가지면서 유리천이를 나타내는 합금에 주안점을 두었다. 처음 그들은 10^5 - 10^6 K/s의 냉각속도를 가지는 펄트스피닝법을 이용해 비정질합금을 제조하고, 제조된 합금을 40K/min의 가열 속도로 열분석하여 비정질합금의 T_g 와 T_x 를 측정함으로써 $\Delta T_x = T_x - T_g$ 에 의해 정량적으로 주어지는 넓은 과냉 액체영역을 발견하게 되었다. 가장 높은 ΔT_x 값은 가장 낮은 임계냉각속도와 깊은 상관성을 부여하여 벌크 비정질형성능을 평가하는데 이용하였다. 이러한 높은 ΔT_x 값을 갖는 합금들이 몰드캐스팅(mold casting) 등의 방법을 이용하여 La-, Mg-, Zr-계 벌크 비정질합금이 10^3 K/s보다 낮은 임계냉각속도에서 발견되고 있다.

Zr-base alloys

Zr 계 비정질합금은 2원계 비정질형성 합금인 Zr-Cu, Zr-Ni계에서 거의 대부분이 연구되었지만 Masumoto와 Inoue 등은 Zr-계 합금에서 가장 큰 ΔT_x 값을 가지는 3원계 합금을 광범위하게 연구하였다. ΔT_x 값은 조성의 요소로 특히 잘 특징 지워진다. 3원계 Zr-TM-Al(TM=Mn, Fe, Co, Ni, Cu)에서 비정질형성이 잘되고 ΔT_x 의 가장 높은 값은 3원계 Zr-Cu-Al과 Zr-Ni-Al 합금, 즉 71K의 값을 가지는 $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 합금에서 나타났다⁽³⁷⁾. 비정질형성능(Glass Forming Ability, GFA)을 측정하는 데 있어서 결정적인 요소인 환산유리전이온도($T_{rg} \equiv T_g/T_m^1$, The Reduced Glass Transition

Temperature)는 액상선온도(T_m^l , Liquidus Temperature)에 대한 T_g 의 상대적인 값으로 정의될 수 있는 데, T_{rg} 의 가장 높은 값은 0.64로 $Zr_{60}Ni_{20}Al_{20}$ 합금에서 나타났고, $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 합금에서는 $T_{rg}=0.60$ 까지 서서히 변화하였다⁽³⁸⁾. 보통 높은 ΔT_x 값은 높은 T_{rg} 값과 함께 연관지어 생각하여 연구되었다. $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{2.5}TM_{25}$ ($TM=Co, Ni, Cu$) 합금은 3원계 합금계보다 더 우수한 비정질합금을 제조할 수 있었다⁽³⁹⁾. 최적의 조성은 $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ 합금으로서 $\Delta T_x=127K$ 의 높은 값을 나타내었다. 그러나, 0.60이상의 T_{rg} 값을 가지는 비정질합금은 발견할 수 없었고, T_{rg} 와 ΔT_x 의 관계를 발견하는데도 접근하지 못했다. 그 후 그들은 16mm의 큰 직경을 가지는 봉상 비정질합금을 $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ 조성에서 수냉시키는 방법으로 제작하였지만⁽⁴⁰⁾ 그 결과를 복원하는데는 실패하였다.

2.3.2 벌크 비정질합금의 제조

벌크 비정질합금은 급속응고(rapid solidification)와 consolidation의 두가지 방법으로 제조할 수 있다⁽⁴¹⁾. 급속응고법은 water-quenching, copper-mold casting, high-pressure, suction casting, squeeze casting 등으로 나열된다. 벌크 비정질합금은 또한 과냉된 액상영역안에서 원자화된 비정질 분말의 hot-pressing과 warm extrusion에 의해 생산되기도 한다. 표 3은 급속응고법에 의한 최대두께(t_{max})와 전형적인 비정질합금계에서 볼 수 있는 임계냉각속도(critical cooling rate, R_c)를 요약하여 나타낸 것이다. t_{max} 값은 Ln -⁽⁴²⁾과 Mg -⁽⁴³⁾ 합금계에서 약 10mm, Zr -합금계에서 30mm⁽⁴⁴⁾, Fe -⁽⁴⁵⁾와 Ti -⁽⁴⁶⁾ 합금계에서 5~6mm, $Pd-Cu-Ni-P$ 합금계에서 75~80mm⁽⁴⁷⁾, Ni -합금계에서는 3mm⁽⁴⁸⁾의 값을 나타낸다. 이들 합금계는 R_c 가 감소할수록 t_{max} 가 증가하는 경향을 보인다.

Table 3. Maximum thickness ($t_{\max}$) and critical cooling rate (R_c) of bulk metallic glasses

Alloy system	$t_{\max}(\text{mm})$	$R_c(\text{K/s})$
Ln Al (Cu,Ni)	$\cong 10$	$\cong 200$
Mg Al (Cu,Ni)	$\cong 10$	$\cong 200$
Zr Al (Cu,Ni)	$\cong 30$	$\cong 1\ 10$
Zr Ti Al (Cu,Ni)	$\cong 30$	$\cong 1\ 5$
Zr Ti (Cu,Ni) Be	$\cong 30$	$\cong 1\ 5$
Fe (Al,Ga) (P,C,B,Si)	$\cong 3$	$\cong 400$
Pd Cu Ni P	$\cong 75$	0.1
Fe (Co,Ni) (Zr,Hf,Nb)	$\cong 6$	$\cong 200$
Ti Ni Cu Sn	$\cong 6$	$\cong 200$

2.4 비정질형성능에 영향을 주는 인자

그림 2의 group (I)-(IV)에 속하는 합금에서 과냉된 액상의 안정화에 대한 이유를 서술하고자 한다. 그들 group안의 모든 합금계는 세 가지 경험법칙을 따르고 있다⁽⁴⁹⁾.

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

앞서 연구된 실험 자료는 기본적으로 다성분계 비정질합금을 나타낸다. 다성분계 합금이 비정질화되기 쉬운 이유는 다음과 같다.

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

원자구조들의 충전밀도 증가는 결정화된 다성분계 비정질합금들이 매우 작은 밀도변화를 나타낸다는 것으로부터도 확실히 할 수 있다. 표 4는 주조(as-cast)된 벌크 비정질합금과 완전 결정화된 상태의 밀도를 타나낸 것이다. 주조된 비정질과 완전 결정화된 상태 사이의 밀도차이는 0.30~0.54%이고⁽⁵⁰⁾, 이것은 초기에 발표된 10⁵K/s가 넘는 아주 높은 R_c를 가지는 보통 비정질(ordinary amorphous)의 약 2%보다 훨씬 작은 값이다⁽⁵¹⁾. 아주 높은 밀도로 불규칙하게 충전된 원자 배열을 가지는 벌크 비정질합금이 더 작은 값의 차이를 타나내고 있다. 비정질과 결정상의 밀도차이가 작음에도 불구하고, Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀합금에서 형성된 결정화의 현저한 증가

에 따라 구조완화에 의한 규칙성이 증가한다⁽⁵²⁾. 더 나아가 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)으로 다성분계 벌크 비정질합금 각각의 원자쌍에 대한 원자거리와 배위수를 관찰하고 결정화 전과 후의 현저한 배위수 차이를 나타내는, 적어도 1개 원자쌍의 존재에 대해 항상 설명해 왔다. 예를 들면, (a) ordinary radial distribution function (RDF), (b) Zr과 (c) $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{5}\text{Ni}_{25}$ 비정질합금에서 Ni주위의 RDF로부터 추정된 원자간 거리와 배위수를 표 5에 나타내었다. Zr-Ni의 Zr-Zr 원자쌍 배위수와 원자간 거리를 비교하였고, Zr-Al 원자쌍의 배위수는 결정화 후에 급격히 증가한다. 이 현저한 변화는 비정질과 결정상 사이의 국부적인 원자배열 차이뿐만 아니라 결정화 진행동안 Zr주위에 Al원자의 장범위 원자 재배열이 필요하다는 것을 암시한다. 더 나아가, 낮은 과냉각에서의 pre-피크도 아니고 2번째 피크의 쪼개짐도 아닌 다성분계 비정질합금의 종합구조인자로서 보여져왔다. 이 구조인자의 특징은 구성 원자가 장범위 크기로 균질하게 분포되어 있는 보통 비정질합금에서 발견되는 것과 거의 동일하다. 표 6은 높은 밀도로 불규칙 조밀충진된 원자배열을 가지며, 새로운 곳의 국부적인 원자배열과 장범위에 걸친 균일 원자배열, 그리고 높은 고/액 계면에너지를 가짐으로서 결정상 핵생성이 억제되는 과냉된 액상의 새로운 유형에 대해 나타낸 것이다. 이 새로운 액상 유형은 원자가 재배열하기 어렵고, 원자의 확산능 감소와 점성의 증가를 이끈다. 그 결과 새로운 액상은 높은 T_g 값을 가지게 된다. 과냉된 액상은 또한 결정상의 성장 억제로 인해 결정화동안 장범위 크기의 원자 재배열이 불가결하게 된다. 3가지 경험적 법칙을 따르는 다성분계 합금은 항상 낮은 용융온도를 가지는 깊은 공정을 가짐으로서 높은 T_g/T_m 와 ΔT_x 값을 이끌게 된다. 그러므로 3가지 경험적 법칙을 만족하는 다성분계 비정질합금은 과냉된 액상에서 높은 열적 안정성이 관찰된다.

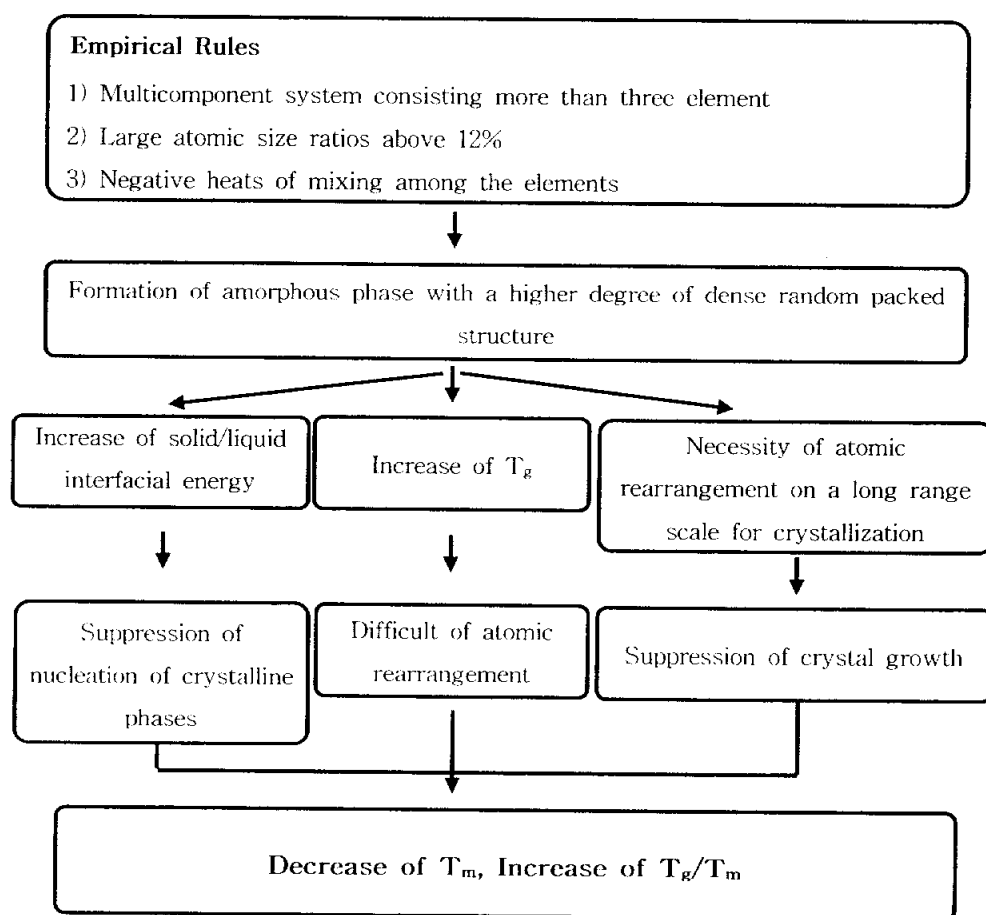
Table 4. Densities of some bulk amorphous alloys in as-cast and fully crystallized states

Alloy(state)	ρ_{cast}(Mg/m³) (Amorphous)	ρ_{cryst}(Mg/m³) (Crystal)	$\Delta\rho_{\text{cryst}}(\%)$^b
Zr ₆₀ Al ₁₀ Cu ₃₀	6.72	6.74	0.30
Zr ₅₅ Al ₁₅ Ni ₂₅	6.36	6.38	0.31
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅	6.82	6.85	0.44
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	9.27	6.31	0.54
Zr ₅₅ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₁₀	6.62	6.64	0.30
Zr _{52.5} Ti ₅ Al _{12.5} Cu ₂₀ Ni ₁₀	6.52	6.65	0.45

Table 5. Coordination numbers and atomic distances calculated from (a) the ordinary radial distribution function (RDF), and from the environmental RDFs for (b) Zr and (c) Ni in the Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ amorphous alloy

Alloy		r_1 (nm)	N_{ZrNi}	$r_2(\text{nm})$	N_{ZrAl}	N_{ZrAl}
As quenched	a	0.267±0.002	2.3±0.2	0.317±0.002	10.3±0.7	-0.1±0.9
	b	0.267±0.002	2.1±0.2			
	c	0.269±0.002	2.3±0.2			
Crystallized	a	0.268±0.002	3.0±0.2	0.322±0.002	8.2±0.7	0.8±0.9
	b	0.267±0.002	3.0±0.2			
	c	0.273±0.002	2.3±0.2			

Table 6. Mechanism for the stabilization of supercooled liquid and the high glass forming ability for the multicomponent alloys which satisfy the three empirical rules



3. 실험 방법

3.1 합금 제조

3.1.1 모합금 제조

본 실험을 위한 원소들은 표 7에 나타낸 것처럼 Zr(99.8%), Al(99.99%), Cu(99.9%), Ni(99.9%), Pd(99.9%) 및 Ag(99.9%)의 순도를 가지는 원소들을 사용하였다. 여기서 스폰지상의 Zr은 원소내의 가스들을 제거함과 동시에 불순물의 영향을 최대한 줄이기 위해 고순도 아르곤 가스 분위기 하에서 아크용해(Arc melting)하였다. 표 8에 모합금 구성원소의 물리 및 화학적 특성들을 요약하였다. $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x(x=0, 1, 2, 3, 4, 5\text{at}\%)$ 합금을 각각 칭량한 후 고순도(99.9) 아르곤 분위기 하에서 챔버 내 압력을 40cmHg으로 고정하고 전류값을 60~140A로 변화시키면서 아크용해법으로 모합금을 제조하였다. 아크용해 중에 합금성분의 편석을 줄이기 위해 시료를 반전시키면서 3회 이상 반복해서 용해하였다. 용해 전후의 중량변화를 0.001%이하로 제어함으로써 합금시료내 각 원소의 조성변화를 최대한 줄이고자 하였다.

3.1.2 금속 응고법을 이용한 리본 시편 제조

준비된 모합금을 적당한 크기로 분쇄한 후에 기존의 알려진 금속응고법 중 냉각속도가 비교적 빠르다고 알려진($10^4 \sim 10^6 \text{K/s}$) 단롤 멜트스피닝법을 이용하여 표 9와 같은 실험조건으로 시편을 제조하였다. 단롤 멜트스피닝

의 개략도를 그림 7에 나타내었다. 우선 모합금을 투명 석영관 직경 만한 크기로 분쇄하고 장입한 후 챔버내의 진공도를 약 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ torr 정도로 유지하고 68kPa의 아르곤 가스를 주입하였다. 그런 다음, 고주파 유도가열에 의해 모합금을 재용해시켰다. 이 때 용탕은 표면장력에 의하여 석영관 내에 유지되고 있다가, 모합금이 완전히 용해된 후에 석영관과의 반응이 일어나기 전에 석영노즐을 급속히 강하시킴과 동시에 석영노즐 내에 50kPa의 아르곤 가스를 주입시킴으로서 용탕을 회전하고 있는 Cu롤 표면에(wheel linear velocity: $\sim 26\%$) 분사시켜서 두께가 약 68~80 μ m, 폭이 약 2.6mm인 리본을 제조하였다.

3.1.3 분사주조(Injectection Casting)법을 이용한 벌크 비정질 시편제조

본 실험에서는 급속응고법으로 제조된 리본형태의 비정질시편 중 열적으로 안정성이 뛰어나다고 판단되는 시편조성인 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ 합금의 벌크 비정질화를 위하여 분사주조법을 이용하여 직경이 3mm, 길이가 약 50mm인 봉상시편을 제조하였다. 제조된 시편은 아르곤 분위기 하에서 고주파 유도가열에 의해 투명 석영관 안의 모합금을 충분히 용해시킨 후 노즐을 강하시킴과 동시에 석영노즐 내에 100kPa 정도의 아르곤가스를 주입하여 용해된 시편을 Cu 물드내로 충전시켜 봉상시편을 제조하였다.

Table 7. The purity, form and suppliers of raw elements used in characterization of glass alloy

Element	Form	Purity	Supplier
Zr	sponge	99.8%	Aldrich Chem. Co.
Al	plate	99.99%	Wako pure Chem. Co.
Cu	wire	99.9%	Aldrich Chem. Co.
Ni	rod	99.9%	Aldrich Chem. Co.
Pd	rod	99.9%	Aldrich Chem. Co.
Ag	shot	99.99%	CERAC

Table 8. Physical and chemical properties of the constituent elements

element property		Zr	Al	Cu	Ni	Pd	Ag
1	element	Zirconium	Aluminum	copper	Nickel	Palladium	Silver
2	atomic number	40	13	29	28	46	47
3	electron configuration	$4d^2 5s^2$	$3s^2 3p^1$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^8 4s^2$	$4d^{10} 5s^0$	$4d^{10} 5s^1$
4	atomic weight	91.22	26.9815	63.546	58.71	106.7	107.88
5	color	은회색	은백색	적 색	은백색	은백색	은백색
6	melting point(°C)	1857	660.2	1083	1455	1552	960.8
7	density(20°C) [g/cc]	6.489	2.699	8.96	8.902	12.02	10.49
8	specific heat(20°C) [cal/g/°C]	0.067	0.215	0.092	0.105	0.058*	0.056*
9	thermal conductivity (cal/cm.s.°C)	22.7 (J/sec.m.k)	0.487	0.923 (20°C)	0.201 (0°C)	0.17	1.0
10	radius(nm)	0.158	0.143	0.128	0.125	0.137	0.144
11	structure	hcp	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc

Table 9. Experimental Procedure of Rapid Solidification Process (RSP)

Rapid Solidification Process (RSP)		
Type	single roller melt spinning	
Wheel	250mm, Pure Cu	
Roll Speed	26m/s	
Quartz tube Nozzle	Ribbon ▶ Inner Dia. : 10mm × 17mm ▶ Outer Dia. : 8mm ▶ Orifice : 0.813mm	Bulk ▶ Inner Dia. : 10mm × 17mm ▶ Outer Dia. : 8mm ▶ Orifice : 0.863mm
Gap between Nozzle and Cu Roll	Ribbon : 1.217mm	
Atmosphere	99.9%Ar	
Chamber Pressure	68cmHg	
Injection Pressure	Ribbon : 50kPa Bulk : 100kPa	
Ribbon	width : 2.6mm thickness : 68 μ m ~ 80 μ m	
Bulk	inner Dia. : 3mm length : 50mm	

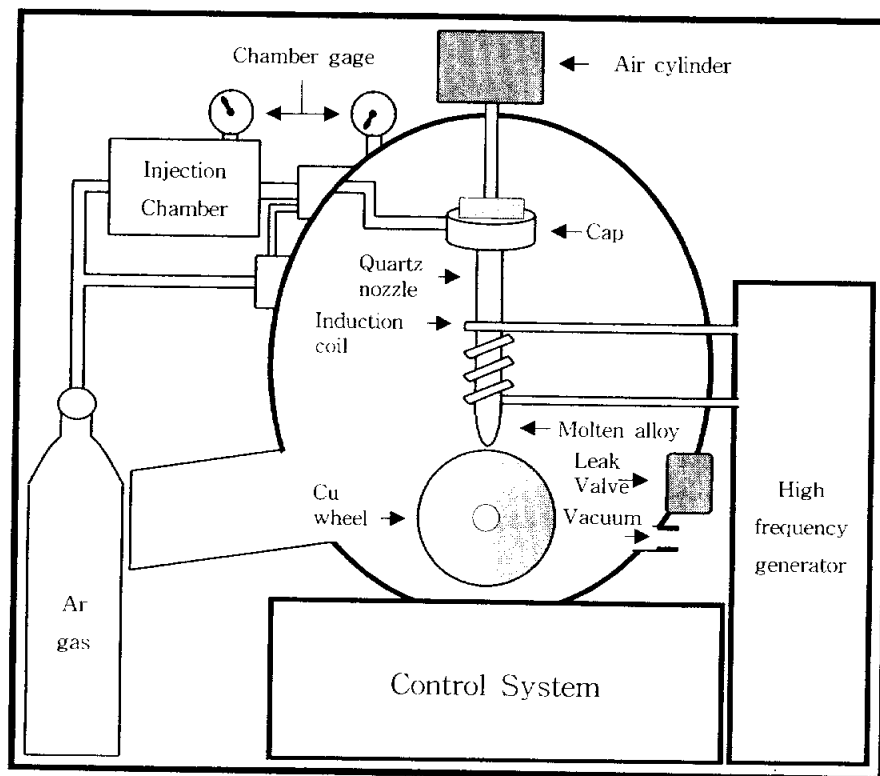


Figure 7. Schematic illustration of Single-roller melt spinning

3.2 X선 회절 분석

금속응고법에 의해 제조된 리본형태의 경우 일정부분을 적당한 크기로 잘라 유리판에 부착시켜 시편을 준비하였고, 분사주조법으로 제조된 봉상 시편의 경우 시편의 윗면과 밑면의 냉각속도 차이가 있을 거라 사료되어 시편의 두께 방향으로 윗면-중간-밑면의 단면을 잘라 준비하였다. 시편들의 비정질화 거동을 살펴보기 위하여 XRD(X-ray diffractionmeter, XRD : Rigaku Co.)를 이용하여 조사하였다.

본 실험의 XRD분석은 Cu 타겟($K\alpha$, $\lambda=1.5405\text{\AA}$)을 사용하였으며, 가속 전압과 전류는 각각 40kV, 30mA의 조건으로 분석하였다. XRD 스펙트럼은 연속주사의 방법으로 20. ~80. 의 주사범위에서 4. /min의 속도와 0.05 간격을 유지하였다.

3.3 열분석

3.3.1 시차주사열량 분석

합금의 비정질형성능 평가인자를 계산하기 위한 열역학적 자료를 얻기 위하여 각 조성에 대한 T_g 와 T_x 를 시차주사열량분석기 (Differential Scanning Calorimetry, DSC : Perkin Elmer DSC Physis 1)를 이용하여 저온 영역인 523K~823K의 온도범위에서 측정하였다. 리본형 시편은 열 전달이 잘 되도록 잘게 자르고 벌크 비정질시편은 윗면-중간면-밑면의 단면을 잘라 준비하였다. 각각의 시료를 약 10mg정도의 질량으로 칭량하여 Al-팬에 넣은 뒤 동질의 덮개를 씌워 용기 속에 넣고 실험하였다. 기준 시료로는 덮개를 씌운 빈 Pt-팬을 사용하였다. 시료는 질소가스 분위기

하에서 0.67K/s의 일정한 승온속도로 가열하였다.

비정질 재료의 결정화 온도는 열분석 실험의 승온 속도에 따라서 변하며, 열분석 피크의 어느 위치를 기준으로 하느냐에 따라서도 달라지게 된다. 본 연구에서는 발열반응이 시작되는 위치를 기준으로 결정화 온도를 측정하였다.

3.3.2 시차열분석

제조시편의 액상선온도(liquidus temperature, T_l) 및 고상선온도(solidus temperature, T_s)를 측정하기 위하여 고온영역인 673K~1673K의 온도범위에서 DTA(Differential Thermal Analysis, DTA : Perkin Elmer DSC 7)를 이용하였다. 리본형 시편은 잘게 자르고 벌크 비정질시편은 윗면-중간면-밑면의 단면을 잘라 준비하였다. 각각의 시료를 약 20mg정도로 칭량하여 Al_2O_3 도가니안에 넣은 뒤 질소분위기 하에서 0.17K/s의 승온 속도로 측정하였다.

3.4 기계적 성질 평가

합금의 경도값은 미소경도기(Matsuzawa Microhardness Tester, MXT-a7)를 이용하여 상온에서 리본의 경우 50gf 하중을 주었고, 벌크시편의 경우 300gf를 주면서 유지시간을 15s로 하여 측정하였다. 리본시편은 적당한 크기로 잘라 유리판에 부착시키고 기판의 영향을 받지 않게 하기 위하여 두께가 압흔의 3배, 너비가 압흔의 7배 이상이 되도록 시편을 준비하였고 봉상 벌크시편은 두께 방향으로 윗면-중간면-밑면을 잘라 각각의 시편에 대해 경도실험을 실시하였다. 모든 경도값은 10번 이상 측정하여 최고값과 최소값을 제외한 경도치값을 평균하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 비정질형성능 평가

4.1.1 급속응고를 통한 비정질화

일반적으로 커다란 비정질 형성능을 갖기 위해서는 3가지 경험법칙이 만족되어야 하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 Zr-Al-Cu-Ni의 4원계 조성에 제 5원소 및 제 6원소로 Pd과 Ag를 선택하여 Cu원소를 치환함으로서 비정질형성능을 향상시키고자 하였고 그림 8의 데이터에서 나타냈듯이 첨가 원소들은 주원소와 비교해 음의 혼합엔탈피 값이 20이상이면서 원자 반경차 또한 모두 10%이상의 값을 가짐으로써 경험법칙을 만족하고 있다.

이러한 방법으로 설계된 $Zr_{35}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5at\%$)계 합금의 비정질형성 유, 무를 확인하기 위하여 XRD 실험을 실시하였다. 그림 9는 $Zr_{35}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5at\%$)계 합금의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 각각의 조성 모두 $2\theta=38^\circ$ 부근에서 전형적인 비정질 패턴이 나타남으로써 단롤형 멜트스피닝법에 의해 제조된 리본의 경우 비정질상이 형성됨을 알 수 있었다. 그림 10은 $Zr_{35}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5at\%$)계 합금의 열적 안정성을 알아보기 위해 DSC로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 그림을 통해 알 수 있듯이 T_g 는 Ag의 함량이 0at%일 때 665K, 1at%일 때 680K, 2 at%일 때 675K, 3at%일 때 678K, 4at%일 때 676K 그리고 5at%일 때 688K이었다. T_g 의 경우 Ag의 함량에 따라 일정한 경향을 나타내지 않았지만, T_x 의 경우는 각각의 조성에 따라 791K, 800K, 787K, 783K, 782K 그리고 779K으로 Ag의 첨가량이

증가할수록 T_x 의 값이 감소하였다. 이에 따른 ΔT_x 값은 Ag의 함량이 0at%일 때 126K, 1at%일 때 120K, 2at%일 때 112K, 3at%일 때 105K, 4at%일 때 106K 그리고 5at%일 때 91K로 Ag의 첨가량이 증가할수록 대체적으로 ΔT_x 값이 감소하는 경향을 보였다.

그 결과 Ag를 첨가하지 않은 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_5$ 합금에서 최대 ΔT_x 값이 나타났다. 그림 11은 Ag 함유량에 따른 T_g 와 T_x 값을 나타내었고 그림 12는 ΔT_x 값의 변화량을 나타낸 것이다. 그림 13에서처럼 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x(x=0, 1, 2, 3, 4, 5at\%)$ 계 합금의 T_s 와 T_l 을 DTA를 사용하여 관찰함으로써 비정질형성능을 평가할 수 있었다. 그림 14는 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x(x=0, 1, 2, 3, 4, 5at\%)$ 계 합금을 가열하는 동안 나타나는 고상선온도 T_s 와 액상선온도 T_l 을 나타낸 것이다. T_s 는 Ag의 함량이 0at%일 때 1095K, 1at%일 때 1094K, 2at%일 때 1090K, 3at%일 때 1085K, 4at%일 때 1081K이고 5at%일 때 1086K로 Ag의 첨가량이 증가할수록 대체적으로 감소하는 편인 데 Ag가 5at%일 때는 T_s 값이 다시 증가하였고, 액상선온도 T_l 은 각각 조성에서 1128K, 1119K, 1118K, 1106K, 1109K, 1112K로 Ag의 첨가량이 증가할수록 T_l 이 감소하다가 Ag 4at%일 때부터는 다시 증가하였다(그림 15). 이에 따른 T_g/T_s , T_g/T_l 값 중에 T_g/T_s 는 Ag의 함량이 0at%일 때 0.61, 1at%일 때 0.62, 2at%일 때 0.62, 3at%일 때 0.63, 4at%일 때 0.63이고 5at%일 때 0.63로 Ag를 첨가했을 때 T_g/T_s 값이 Ag를 첨가하지 않았을 때 보다 더 높은 값을 나타내었고 T_g/T_l 값은 각각의 조성에 따라 0.59, 0.61, 0.60, 0.61, 0.61, 0.62가지며 이 값은 전체적으로 봤을 때 T_g/T_s 값과 마찬가지로 Ag를 첨가했을 때 더 높은 T_g/T_l 값을 나타내는 경향을 보였다(그림 16).

위의 결과를 통해 Ag의 함유량이 5at%일 때 $T_g/T_l=0.62$ 로 가장 큰 값을 나타내므로 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ 계 합금에서 제일 우수한 비정질형성능이 나타남을 알 수 있었다.

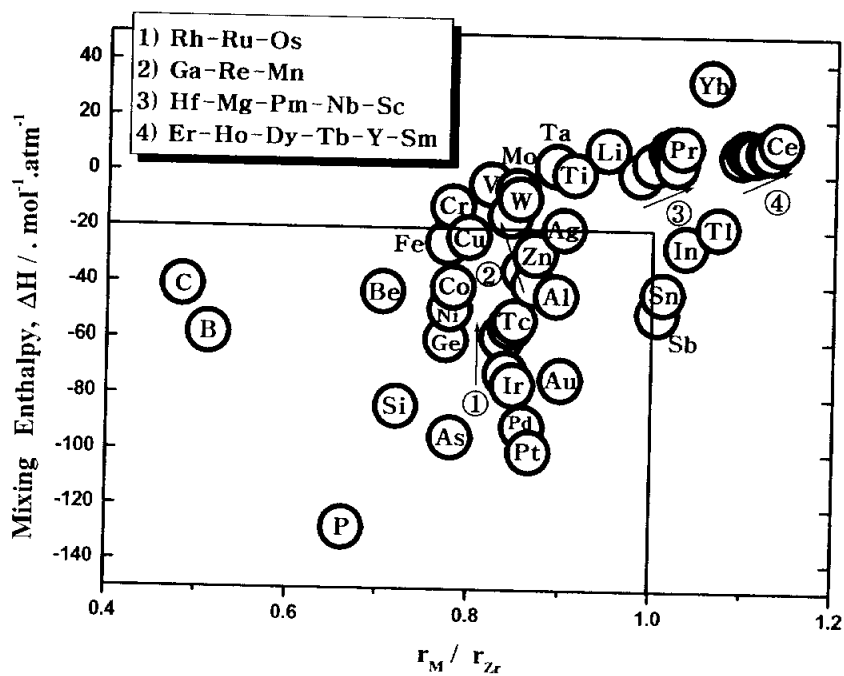


Figure 8. Relations between the mixing enthalpies of Zr-M atomic pairs and the atomic size ratio of r_M/r_{Zr}

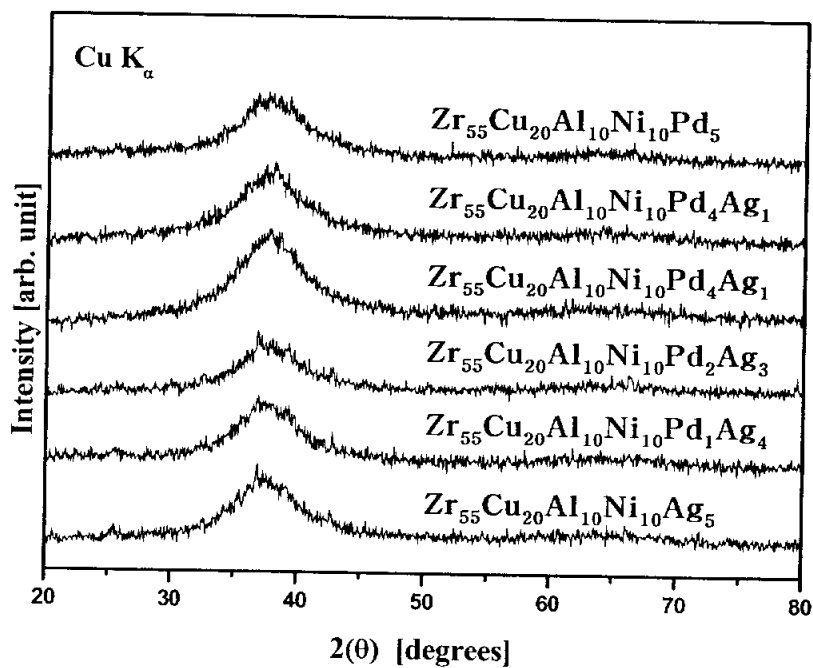


Figure 9. X-ray diffraction patterns of melt-spun $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$ at%) amorphous alloy ribbons

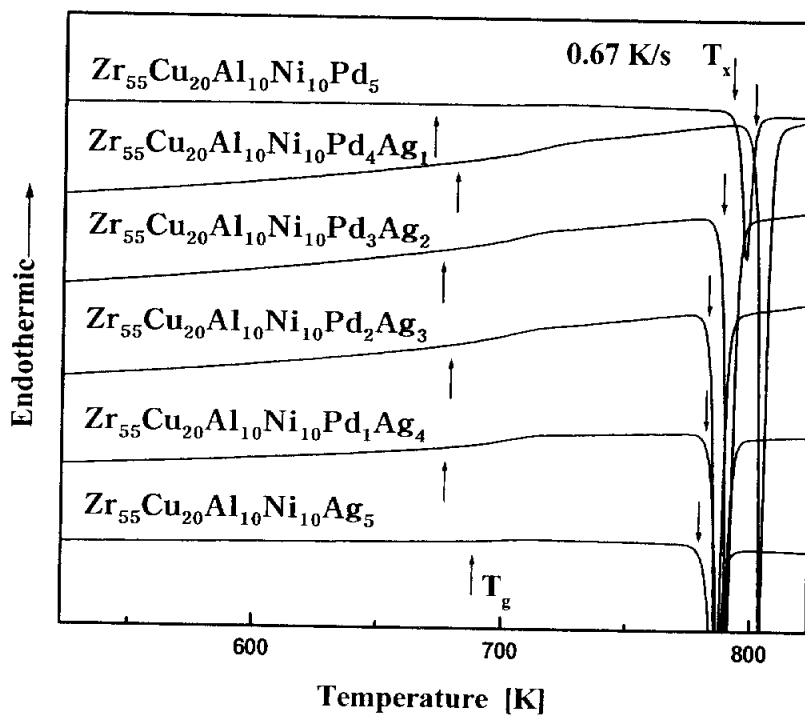


Figure 10. DSC curves of melt-spun $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{(5-x)}\text{Ag}_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$ at%) amorphous alloy ribbons

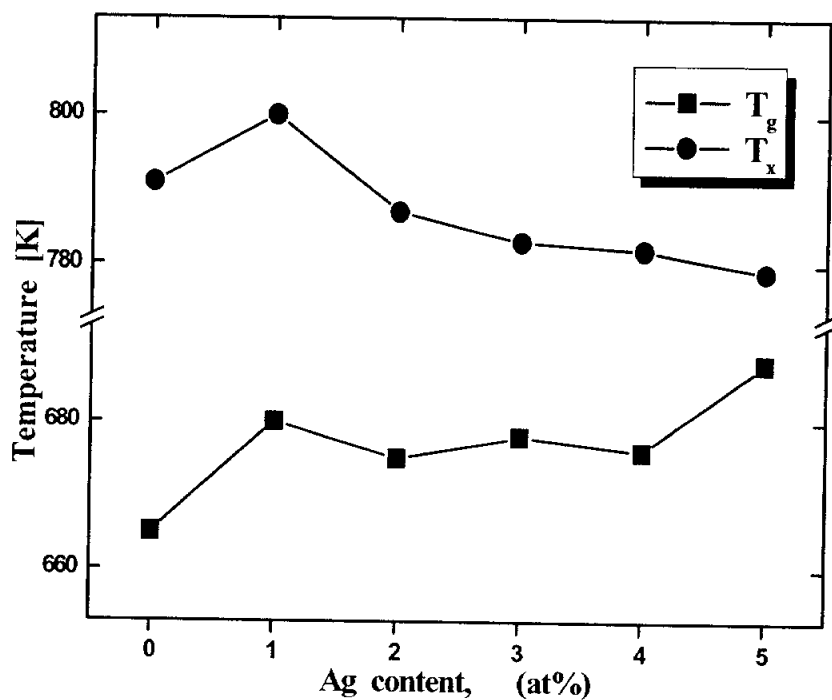


Figure 11. Changes in T_g , T_x with Ag content for melt-spun $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$ at%) amorphous alloys ribbons

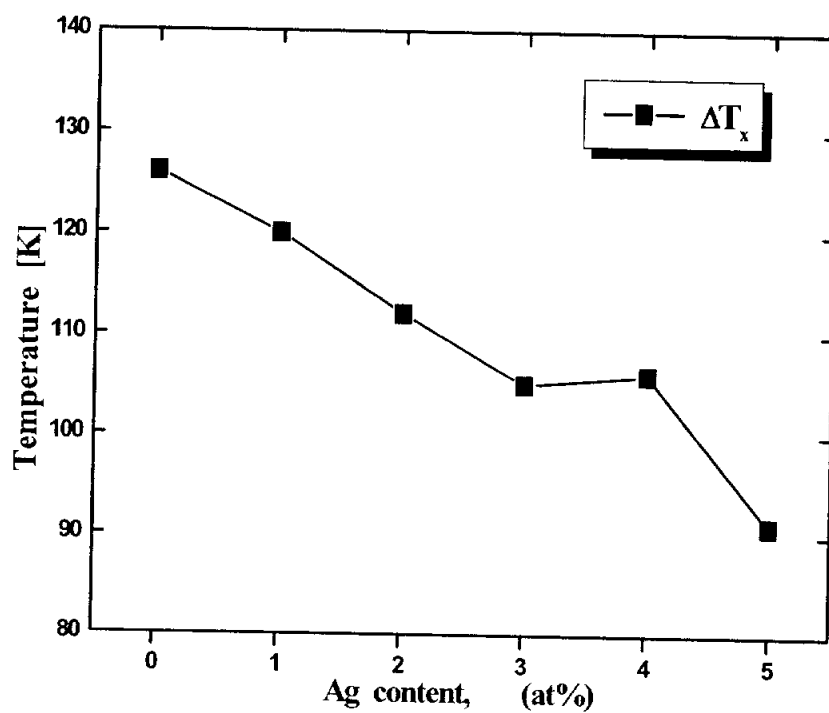


Figure 12. Changes in ΔT_x with Ag content for melt-spun $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{(5-x)}\text{Ag}_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5\text{at}\%$) amorphous alloys ribbons

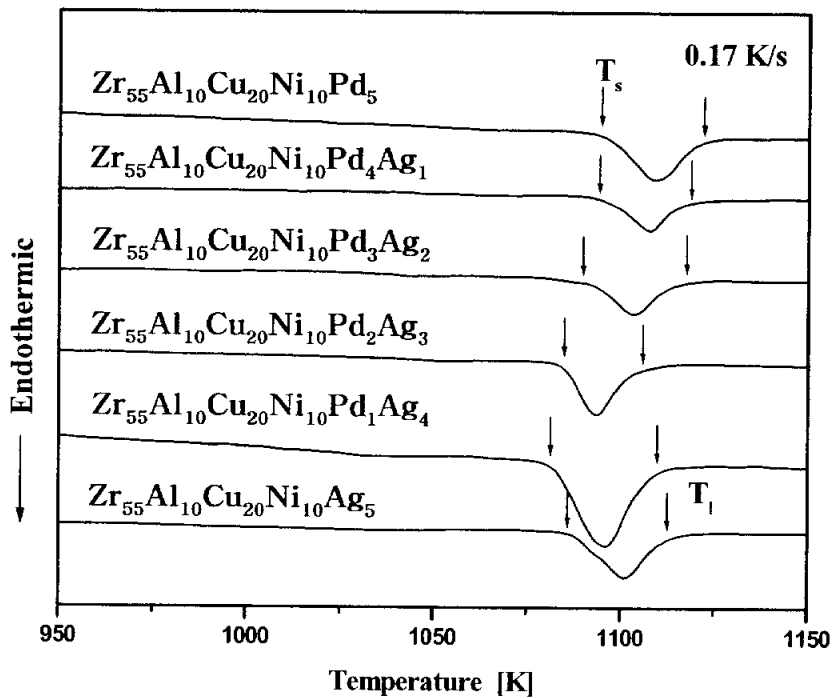


Figure 13. DTA curves of melt-spun $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{(5-x)}\text{Ag}_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$ at%) amorphous alloys ribbons

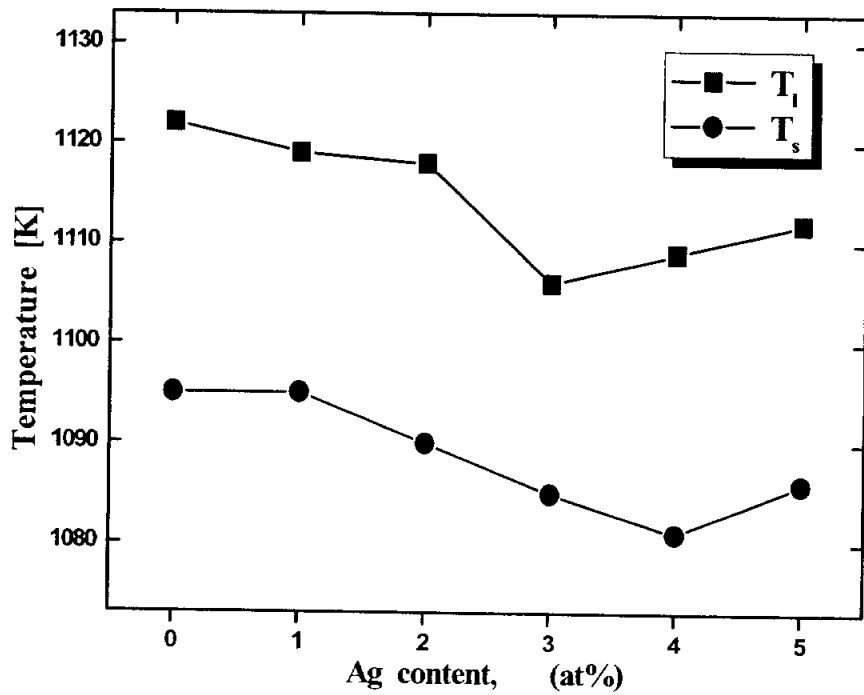


Figure 14. Changes in T_l , T_s with Ag content for melt-spun $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$ at%) amorphous alloys ribbons

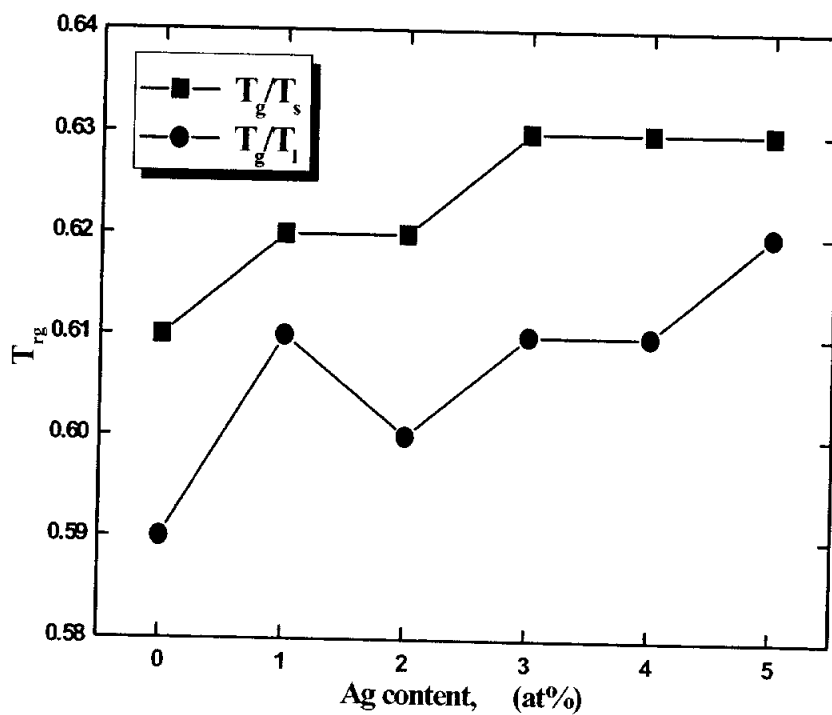


Figure 15. Changes in T_g/T_l , T_g/T_s with Ag content for melt-spun $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$ at%) amorphous alloys ribbons

4.1.2 분사 주조법을 이용한 비정질형성능 평가

일반적으로 비정질형성능 인자 중 핵생성 속도와 성장 속도에 영향을 미치는 인자인 $T_{rg}(=T_g/T_m)$ 값을 들 수 있다. 일반적으로 T_{rg} 값의 증가는 핵생성 속도와 핵성장 속도를 감소시킴으로써 액상의 구조가 더 낮은 냉각 속도 조건에서도 상온 온도 영역에서 유지될 수 있도록 해준다는 것이 알려져 있으며, 비정질일 경우 $0.45 < T_{rg} < 0.67$ 의 값을 가지는 것으로 알려져 있다.

$Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x(x=0, 5, 10, 15at\%)$ 계 합금 중에 가장 큰 T_{rg} 값을 가지는 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ 합금의 시편을 분사주조법에 의해서 길이 50mm, 직경 3mm를 가지는 벌크 비정질합금을 제조하였다. 그림 16은 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ 합금을 분사주조법에 의해 제조한 직경 3mm의 봉상시편의 XRD 실험결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 봉상시편은 $2\theta = 38^\circ$ 부근에서 브로드한 피크가 나타나고, 결정상에서 나타나는 회절피크는 관찰되지 않았다. 분사주조법에 의해 제조된 벌크시편이 완전한 비정질상임을 암시한다. 제조된 봉상 비정질시편의 열적안정성을 평가하기 위하여 DSC분석하였다. 그 결과를 그림 17에 나타내었다. 시편의 아래 부분과 위 부분은 상대적으로 냉각속도가 차이가 있을 것이라고 생각되었기 때문에 봉상시편을 세 부분으로 나누어서 측정하였다. 그 결과 시편의 위치에 관계없이 유리전이온도, 결정화온도, 과냉각 액체영역이 거의 균일하게 나타남을 알 수 있었다. X-선 회절결과와 열분석 결과로부터 분사주조법에 의해 제조된 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ 합금의 3mm 벌크 시편의 경우 결정상이 관찰되지 않는 완전한 비정질상임을 알 수 있고, 시편의 위치에 관계없이 균일하게 비정질상이 얻어졌음을 알 수 있다.

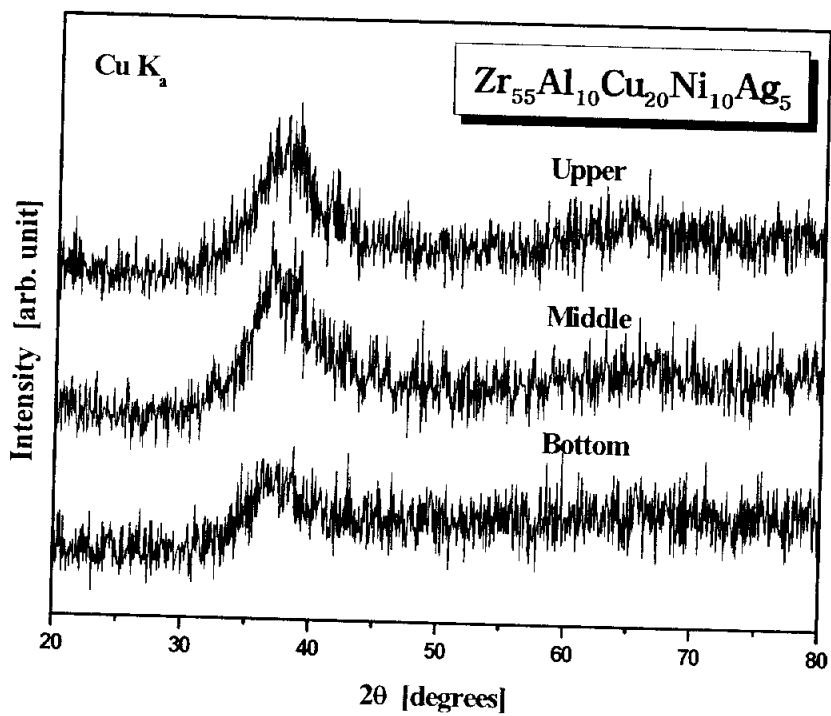


Figure 16. X-ray diffraction patterns of as-cast rod $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Ag}_5$ bulk amorphous alloys

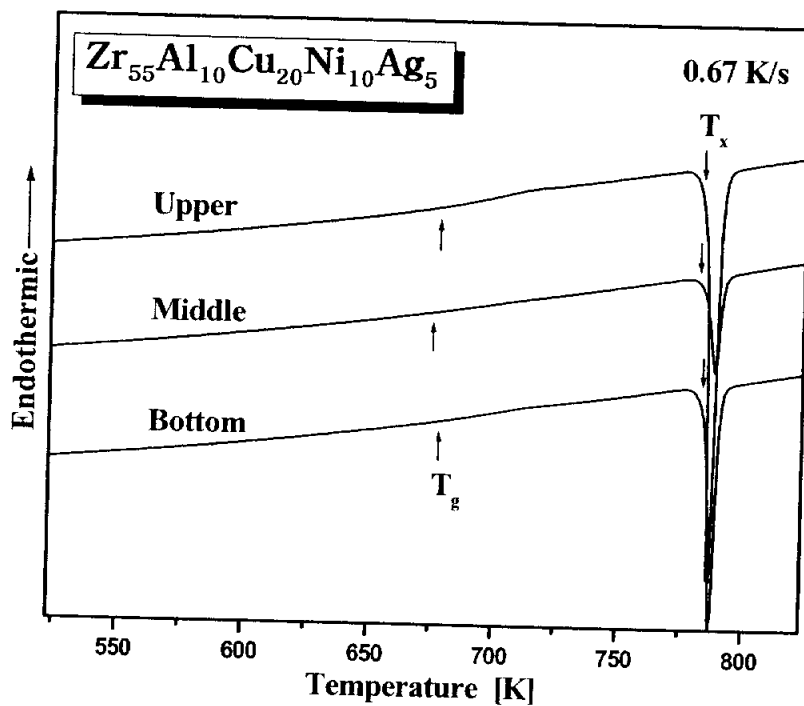


Figure 17. DSC curves of melt-spun ribbon and as-cast rod
 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Ag}_5$ amorphous alloys ribbons

4.2 기계적 성질

그림 18은 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5at\%$) 합금조성의 미소경도측정 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 나타내듯이 Ag의 함량이 0at%일 때 $H_v=565$, 1at%일 때 $H_v=571$, 2at%일 때 $H_v=573$, 3at%일 때 $H_v=576$, 4at%일 때 $H_v=578$ 이고, 5at%일 때 $H_v=580$ 으로 Ag의 함유량이 증가할수록 비커스 경도값이 소폭으로 증가하였고 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ 조성의 벌크 비정질합금의 비커스 경도값 $H_v=590$ 으로 모든 조성에 걸쳐 Zr계 비정질합금에서 나타나는 전형적인 경도값을 보였다. 이들 비커스 경도값을 우리가 잘 알고 있는 관계식 $H_v=3\sigma_y$ 을 이용하여 비정질합금의 항복강도(Yield Strength, σ_y)값을 계산하였다. 그 결과 그림 19에 나타낸 것처럼 Ag의 함량이 0at%일 때 $\sigma_y=1.88GPa$, 1at%일 때 $\sigma_y=1.90GPa$, 2at%일 때 $\sigma_y=1.91GPa$, 3at%일 때 $\sigma_y=1.92GPa$, 4at%일 때 $\sigma_y=1.92GPa$ 이고 5at%일 때 $\sigma_y=1.93GPa$ 이었다. 또한 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ 조성의 벌크 비정질합금의 항복강도값은 $\sigma_y=1.97GPa$ 로 그림 20에 나타낸 것처럼 기존에 알려진 Al합금이나 Ti합금, Stainless 강보다 훨씬더 높은 값을 가진다. 또한 $E/\sigma_y=50$ 의 비로부터 영율(Young's Eodulus, E)을 얻을 수 있는데 그 값은 Ag의 함유량이 0at%일 때 $E=94.2GPa$, 1at%일 때 $E=95.1GPa$, 2at%일 때 $E=95.5GPa$, 3at%일 때 $E=96.0GPa$, 4at%일 때 $E=96.3GPa$ 그리고 5at%일 때 $E=96.6GPa$ 이고 벌크시편의 경우 영율에 대한 비커스 경도값은 그림 21에 나타낸 것처럼 전형적인 Zr계 벌크 비정질합금에서 얻을 수 있는 경도값을 나타내었다.

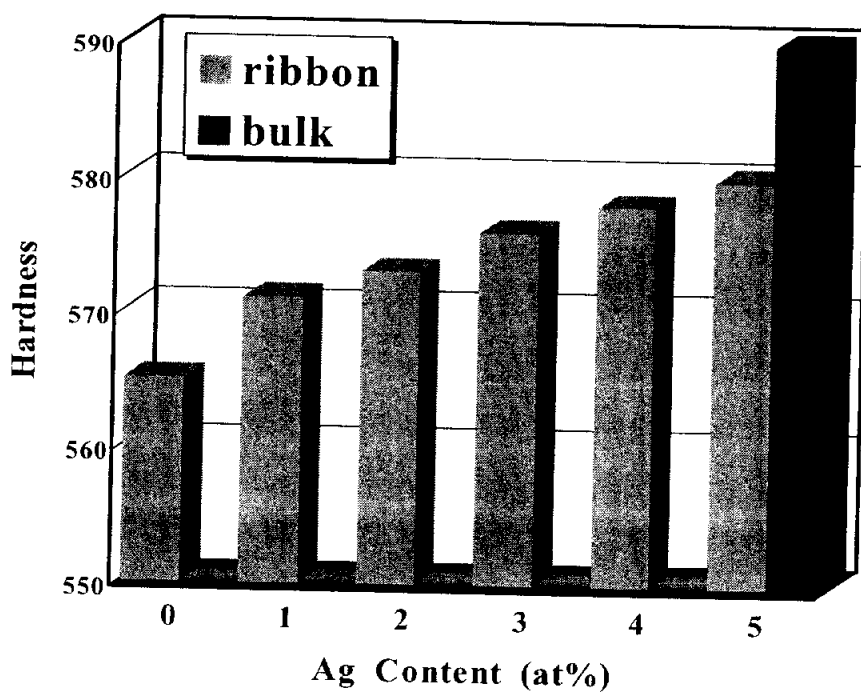


Figure 18. Vickers hardness(H_v) with Ag content for melt-spun $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$ at%) amorphous alloys ribbons and $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ bulk amorphous alloys

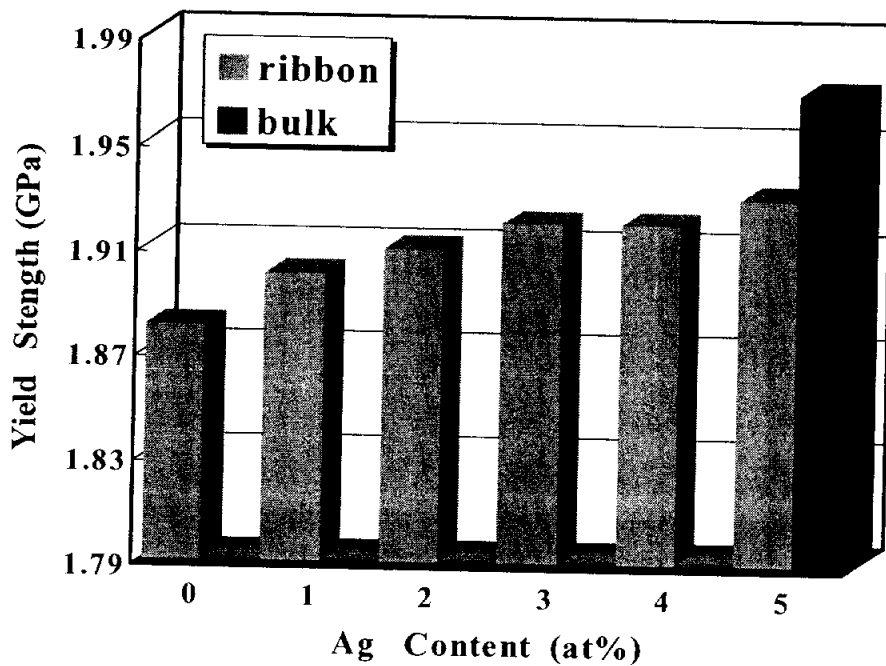


Figure 19. Yield Strength(σ_y) of melt-spun $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$ at%) amorphous alloys ribbons and $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ bulk amorphous alloys

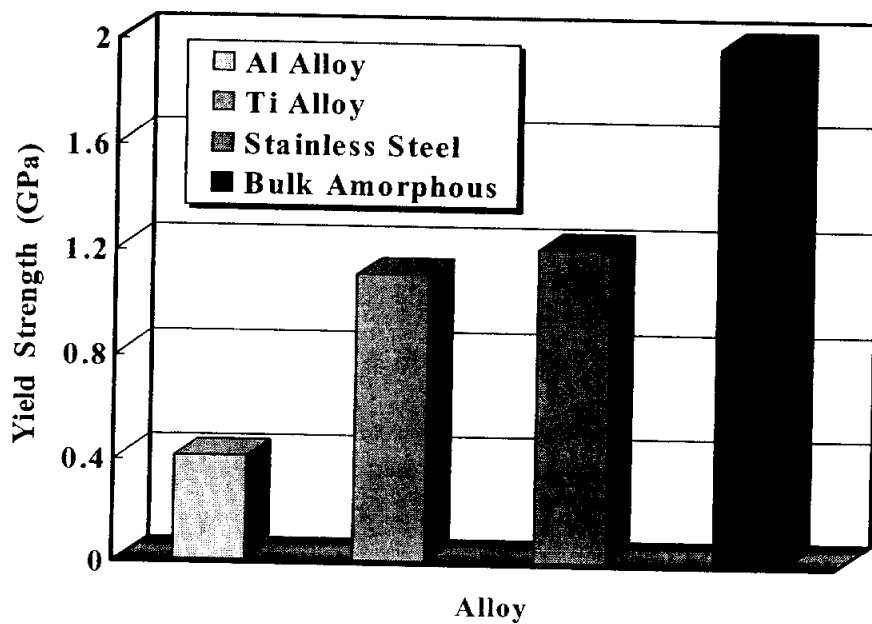


Figure 20. Comparison Yield Strength(σ_y) in Al alloy, Ti alloy, Stainless steel and $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ bulk amorphous alloys

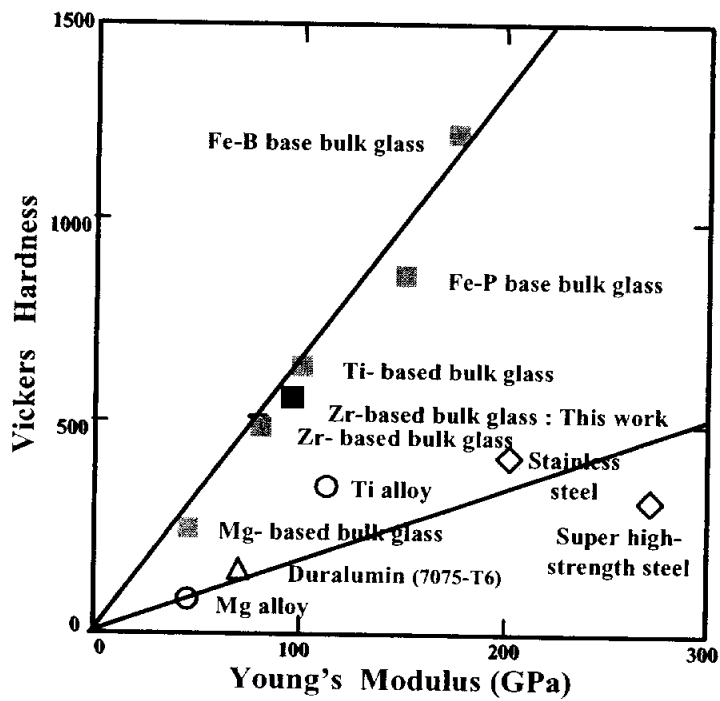


Figure 21. Relationship between Vickers hardness(H_v) and Young's Modulus for reference alloys and Zr-based bulk amorphous alloy of This work⁽⁵²⁾

5. 결 론

다성분계의 Zr계 벌크 비정질합금을 개발하기 위하여 Zr-Al-Cu-Ni 합금조성에 Pd, Ag를 첨가하여 리본형태의 비정질합금을 제조하고, 이들 합금중의 비정질형성능에 대한 열적 성질을 검토하여 벌크 비정질합금 제조에 대하여 조사를 한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 멜트스피닝에 의해 급냉응고된 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5at\%$)계 합금의 모든 조성에서 비정질합금이 형성되었다. 이들 합금은 91K 이상의 과냉각 액체영역(ΔT_x)를 나타냈고, 그 중 Ag를 첨가하지 않은 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_5$ 합금에서 가장 넓은 ΔT_x 를 나타냈다.
- 2) 제6원소로 Ag를 첨가했을 때 융점이 낮아지는 경향을 나타냈으며, Ag로 Pd를 치환한 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ 합금에서 가장 큰 T_{rg} 값을 나타냈다. 이때 T_{rg} 값은 Ag를 첨가하지 않은 합금의 경우 0.59에서 첨가한 경우 0.60~0.62로 증가하였다.
- 3) 가장 큰 T_{rg} 값을 갖는 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ 합금을 분사주조법으로 제조한 결과 직경 3mm, 길이 50mm인 벌크 비정질합금을 제조할 수 있었다. 이 합금의 경도값은 약 $H_v=590$ 정도를 나타냈다.

참고문헌

1. W. Klement, R. Willens and P. Duwez : Nature, 187 (1960) 869
2. T. Masumoto : Jap. Bull of Jap, Inst. Met., 30(5), 375(1991)
3. A. Inoue, M. Kohinata, A. P. Tsai and T. Masumoto : Mater. Trans. JIM 30 (1989) 378
4. A. Inoue, H. Yamaguchi, T. Zhang and T. Masumoto : Mater. Trans. JIM 31 (1990) 104
5. A. Inoue, H. Yamaguchi and T. Masumoto : J. Non-Cryst. Solids, 156-158 (1993) 473
6. A. Inoue, N. Nishiyama, K. Amiya, T. Zhang and T. Masumoto : Mater. Letter., 19(1994) 131
7. K. Amiya, N. Nishiyama, A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto : Mater. Sci. Eng., A179/A180 (1994) 692
8. A. Inoue, J. S. Gook : Mater. Trans. JIM 36 (1995) 1282
9. A. Inoue, Y. Shinohara, J. S. Gook : Mater. Trans. JIM 36 (1995) 1427
10. A. Inoue, J. S. Gook : Mater. Trans. JIM 37 (1996) 32
11. T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto : Mater. Trans. JIM 36 (1995) 391
12. W. L. Johnson, A. Peker : Mater. Sci. Forum 35 (1996) 225
13. H. Kato, Y. Kawamura, A. Inoue : Mater. Trans. JIM 37 (1996) 70
14. R. Doglione, S. Spriano, L. Battezzati : NanoStruct. Mater. 8 (1997) 447
15. Inoue, A. : Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 24, ed. K. A. Gschneidner Jr and L. Eyring. North-Holland,

- Amsterdam (1977) 83
16. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto : Mater. Trans. Japan. Inst. Metals 30 (1989) 965
 17. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto : Mater. Trans. JIM 31 (1990) 177
 18. Patent (1989) No. 7-122120
 19. A. Inoue, T. Shibata and T. Zhang : Mater. Trans. JIM 36 (1995) 1420
 20. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto : Mater. Sci. Eng A181/A182 (1994) 1423
 21. A. Peker and W. Johnson : Appl. Phys. Lett 63 (1993) 2342
 22. A. Inoue, N. Nishiyama, T. Matsuda : Mater. Trans. JIM 37 (1996) 181
 23. R. B. Schwarz and Y. He : Mater. Sci. Forum 235-238 (1977) 231
 24. A. Inoue and T. Zhang : Mater. Trans. JIM 39 (1998) 1001
 25. A. Inoue and T. Zhang : Mater. Trans. JIM 40 (1999) 258
 26. A. Inoue and J. S. Gook : Mater. Trans. JIM 36 (1995) 1180
 27. A. Inoue and T. Zhang : Mater. Trans. JIM 38 (1997) 359
 28. A. Inoue and W. Zhang : J. appl. Phys 85 (1999)
 29. R. Bush, Y. J. Kim, and W. L. Johnson : J. Appl. Phys 77, (1995) 4039
 30. H. A. Davies : Phys. Chem. Glasses 17, (1976) 159
 31. T. Egami : Mat. Res. Bull 13 (1978) 557
 32. H. S. Chen and S. Y. Chang : Appl. Phys. Lett 35 (1978) 225
 33. T. Miharar, So Otake, H. Fukusima and M. D. Yama : J. Phys F11 (1981) 727
 34. F. E. Luborsky and J. L. Walter : Mat. Sci. Eng 35 (1978) 255
 35. D. G. Ast and D. J. Krenitsky : J. Mat. Sci 14 (1979) 287
 36. H. S. Chen and E. Coleman : Appl. Phys. Lett 28 (1976) 245

37. A. J. Drehman, A. L. Greer, and D. Turnbull : Appl. Phys. Lett 41
(1982) 176
38. H. W. Kui, A. L. Greer, and D. Turnbull : Appl. Phys. Lett 45
(1984) 615
39. H. W. Kui, A. L. Greer, and D. Turnbull : Appl. Phys. Lett 47
(1985) 796
40. A. Peker and W. L. Johnson : Unpublished research (1992)
41. A. Inoue : Mater. Trans. JIM 36 (1995) 866
42. A. Inoue, Nakamura. T, N. Nishiyama, and T. Masumoto : Mater.
Trans. JIM 32 (1992) 937
43. A. Inoue, Nakamura. T, N. Nishiyama, T. Sugita, T. Zhang, and T.
Masumoto : Mater. Trans. JIM 34 (1993) 351
44. A. Inoue, T. Zhang : Mater. Trans. JIM 37 (1996) 185
45. A. Inoue, T. Zhang and A. Takeuchi : Appl. Phys. Lett 71 (1997) 464
46. A. Inoue, T. Zhang : Mater. Trans. JIM 39 (1998) 1001
47. A. Inoue, X. M. Wang and I. Yoshii : Mater. Trans. JIM 40 (1999) 1130
48. A. Inoue, N. Nishiyama, H. M. Kimura : Mater. Trans. JIM 38
(1997) 179
49. A. Inoue, T. Zhang, A. Takeuchi : Mater. Sci. Forum 269-272
(1998) 855
50. A. Inoue. T. Negishi, H. M. Kimura, T. Zhang and A. R. Yavari :
Mater. Trans. JIM 39 (1998) 318
51. T. Masumoto (ed) : Mater. Sci. of Amorphous Alloy. Ohmu, Tokyo
(1983) 39
52. A. Inoue : Acta Mater. 48 (2000) 286

감사의 글

처음 대학원에 진학할 때는 2년이라는 세월이 이렇게 빨리 가리라고는 생각하지 못했습니다. 돌이켜보면 너무나도 이루어 놓은 것이 없는 것 같아 아쉽기만 합니다. 하지만 2년이라는 세월동안 인생을 살아감에 있어 제일 소중한 것들을 얻었습니다. 그 중의 하나는 내가 가야할 길을 깨달은 것이고 그와 더불어 그 길을 걷는 방법까지도 어렴풋이나마 배웠다는 것입니다. 제일 값진 얻음은 나에게서 과거에도 그리고 앞으로도 소중한 사람으로 남을 여러 벗들과 스승을 만났다는 것입니다.

우선 재료공학과라는 한 울타리에 계시는 배차현 교수님, 문창원 교수님, 정호신 교수님, 박화순 교수님, 남기우 교수님, 박찬 교수님, 안용식 교수님, 권해웅 교수님, 김부안 교수님, 최희락 교수님, 안병현 교수님은 물론, 실험을 하는데 있어 모든 지원을 아끼지 않으신 김성규 교수님께 큰 감사를 드립니다. 그리고 때론 친구와 같은 편안함으로 또 어느 편 엄격한 스승으로 저를 대해주신 정해웅 교수님, 항상 교수님의 따스한 마음을 가슴깊이 새기겠습니다. 그리고 언제나 우리의 곁에서 힘이 되어준 해철이 선배와 동건이 선배, 규용이, 그리고 생산가공공학과에 성덕이 선배, 종태 선배에게도 감사드립니다. 특히 언제나 나의 곁에서 웬수같이 때론 애인같이 함께 있어준 이쁜이 애령, 저의 대학원 생활에 있어 제일로 큰 복덩이이기에 평생 함께 갈 수 있길 간절히 바라는 바입니다. 복덩이가 물심양면으로 밀어 또 하나의 복덩이가 된 재원이 오빠, 항상 웃음을 잃지 않게 해준 고마운 사람입니다. 마지막으로 우리 하나밖에 없는 동생 명훈이, 저의 뒷바라지에 고생하시면서도 딸자식이 대학원생임을 자랑스러워하시던 부모님께 고개숙여 감사드리며 항상 마음으로 느낄 수 있는 곳에 계시는 아버지에게 부끄럽지만 이 논문을 바칩니다.

2003년 2월

김 미 혜