



工學碩士 學位論文

Ni-Cu-Ti-Zr계 합금의 비정질 형성능에 미치는 합금원소의 영향



釜慶大學校 大學院

소재프로세스공학과

金正旭

工學碩士 學位論文

Ni-Cu-Ti-Zr계 합금의 비정질 형성능에 미치는 합금원소의 영향



釜慶大學校 大學院

소재프로세스공학과

金正旭

金正旭의 工學碩士 學位論文을 認准함

2010年 2月 25日



목 차

Abstract

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 비정질 합금의 정의	3
2.2 비정질 합금의 특징	4
2.2.1 유리천이(glass transition)	4
2.2.2 점도와 비정질의 관계	7
2.3 비정질 합금의 발전 과정	8
2.4 비정질 형성에 영향을 주는 인자	11
2.4.1 액상의 응고	14
2.4.2 균일 핵생성(Homogeneous Nucleation)	17
2.4.3 불균일 핵생성(Heterogeneous Nucleation)	18
2.4.4 Viscosity와 T _{rg} 의 관계	18
2.4.5 High glass forming ability 인자	19
2.5 비정질 합금의 기계적 성질	21
2.5.1 비정질 합금의 파괴거동	22
3. 실험방법	24
3.1 합금제조	24
3.1.1 합금설계	24
3.1.2 모합금 제조	24
3.1.3 급냉 응고법을 이용한 시험편 제조	27
3.2 상분석	29
3.2.1 X-선 회절 분석	29

1	3.3 열분석	30
	3.3.1 시차주사열량 분석	30
	3.3.2 시차열분석	30
4.	실험결과 및 고찰	31

 4.1 비정질 형성능
 31

 4.2 Ni-Cu-Zr-Ti계 합금
 32

 4.2.1 Ni_(60-x)Cu_xZr₃₀Ti₁₀게 합금(x=5~25%)
 32

 4.2.2 Ni_xCu_(60-x)Zr₃₀Ti₁₀게 합금(x=5~25%)
 36

 4.3 Ni-Cu-Zr-Ti-Pd계 합금
 40

 4.3.1 Ni_(55-x)Cu₅Zr₃₀Ti₁₀Pd_x계 합금(x=0~6%)
 40

 4.3.2 Ni_(10-x)Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀Pd_x계 합금(x=0~6%)
 40

 5. 결론
 48

 참고문헌
 49

Effect of Alloying Elements on the Glass Forming Ability of Ni-Cu-Zr-Ti Alloys

Joung-wook Kim

Department of Materials Processing Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

The aim of this research was observing the GFA(glass forming ability) by measuring the thermal properties by alloying elements. The thermal properties of the Ni-Cu-Zr-Ti alloy were tested in different contents of Ni and Cu, and the GFA of this alloy is also tested after replacing Ni with Pd. Mother alloys were manufactured by using the vacuum arc melting process, and 1.5×0.02mm ribbons were manufactured by using the rapid solidification process. The phase of the produced ribbons were identified by XRD(X-ray diffractionmeter), and the thermal properties were analyzed by DSC(Differential scanning calorimetry) and DTA(Differential thermal analysis).

Typical amorphous halo pattern was observed in the produced Ni-Cu-Zr-Ti alloy ribbons. ΔT_x and T_{rg} of Ni₅₅Cu₅Zr₃₀Ti₁₀ amorphous alloy was 42K and 0.603, and ΔT_x and T_{rg} of Ni₁₀Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀ amorphous alloy was 43K and 0.602. In order to enhance the GFA of Ni-Cu-Zr-Ti alloys which has high GFA, Pd was replaced with Ni. In the case of the $Ni_{(55-x)}Cu_5Zr_{30}Ti_{10}Pd_x$ amorphous alloys, GFA decreased according to the Pd additions. However, GFA increased in $Ni_{(10-x)}Cu_{50}Zr_{30}Ti_{10}Pd_x$ alloys according to Pd additions. In amorphous particular, Ni₄Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀Pd₄ amorphous alloy showed a high level of GFA with the result, 54K of ΔT_x and 0.603 of T_{rg}

1. 서 론

첨단 산업의 발달로 인해 극소형화, 경량화, 고강도화, 고효율화가 급속하게 진 행되고, 이러한 현대의 급속한 기술 발전은 사람들에게 주요 관심사가 되어왔다. 이에 따라 현대 산업 사회의 재료 개발은 광범위한 물성의 실현과 응용이 가능 한 재료, 새로운 물성을 가지는 재료, 고기능 재료 등의 개발에 노력하고 있으며, 특히 우주산업, 원자력, 항공 분야 등에서 극 고온과 극한 상황에서의 강도, 내산 화성, 내식성 등의 특성을 유지할 수 있는 특성 개발이 요구 되어지고 있다. 최 근에는 금속 재료의 미세조직을 원자 수준의 극 미세 크기로 제어함으로써 재료 의 특성을 획기적으로 향상시키는 구조 제어기술이 주목 받고 있으며, 특히, 비 정질이나 준결정 상을 이용하여 기존의 결정 재료에서 얻지 못했던 우수한 특성 을 얻기 위한 연구가 많은 관심을 받고 있다.

비정질 합금은 기존의 결정질 금속에 비해 기계적 강도가 매우 우수하고 독특 한 물리적, 화학적 특징을 가지고 있어, 광범위한 분야에 적용 가능할 것으로 판 단된다. 이러한 이유로 비정질 합금은 90년대 초부터 선진국에서 주도적으로 연 구를 진행 중에 있다. 1960년 급속응고법에 의해 Au-Si계 비정질 합금이 처음 만 들어진 이래⁽¹⁾, 다양한 합금계에서 비정질이 제조되었으나 그 작업공정이 매우 까다로워 1980년대까지 비정질 연구는 사실상 정체되었다. 그러나 80년대 후반부 터 일본의 Inoue 그룹에 의해 많은 비정질 합금계가 발견되었다.⁽²⁻⁵⁾ 이들 합금계 의 발견을 시작으로 비정질합금의 연구는 가속화되고 있다.

비정질합금은 고강도 소재이며, 우수한 내식성 및 내마모 저항성, 낮은 전기 및 열전도도, 우수한 자기적 특성 등 결정질 재료에 비해 우수한 물성을 갖추고 있는 이상적인 재료이다.⁽⁶⁾ 비정질 재료의 가장 큰 장점으로는 벌크 비정질합금 의 승온시 결정화 이전에 50K정도의 구간동안은 viscosty가 낮은 과냉각 액체 상 태로 존재하며 냉각시, 이 과냉각 액체는 다시 비정질 합금으로 천이한다.⁽⁷⁾ 이런 한 특성 때문에 가공을 매우 용이하게 할 수 있으며, 유리천이온도가 낮으므로 에너지 절약적인 측면에서도 큰 장점을 지니게 된다. 또한 최근에는 적절한 결 정화 처리를 통해 nano size의 미세구조를 갖는 소재의 연구가 활발히 진행중에 있으나 이러한 비정질 상을 얻기 위해서는 높은 냉각속도가 필요하므로 상업적 으로는 활성화 되지 못하고 있다. 이러한 비정질 합금에 관한 연구가 지난 30여년 동안 수많은 시행착오를 거듭 하였으며, 1989년 이후 일본의 Inoue 그룹에서 Ln-Al-TM, Zr-Al-TM, Hf-Al-TM(Ln=희토류 금속, TM=천이금속)계 합금에서 벌크상 비정질 합금을 발 견하였으며⁽⁸⁻¹²⁾, 이후 1993년까지 발견된 다성분계 벌크상 비정질 합금의 특징으 로부터 비정질 형성능이 우수한 합금을 얻기 위한 경험적 법칙이 도출되어, 이 경험적 법칙을 근거로 하여, Pd-Ni-Cu-P계 합금에서 대형 비정질 벌크합금의 제 조에 성공하여 주목받고 있다.⁽¹³⁾ 한편 미국 캘리포니아 공과대학의 Johnson 그룹 에서도 Zr-Ti-Cu-Ni-Be, Ti-Zr-Cu-Ni, Zr-Nb-Cu-Ni-Al 등의 합금계에서 벌크상 비정질 합금의 개발에 성공하였고⁽¹⁴⁻¹⁶⁾, 이중 Zr-Ti-Cu-Ni-Be계 합금은 현재 Liquid Metal Technology라는 회사에서 골프채 헤드, 휴대폰 케이스 등을 제조 하여 시판하고 있다.

따라서 본 연구에서는 비교적 비정질 형성능이 우수한 Ni-Cu-Zr-Ti계 합금의 Ni과 Cu 함량을 변화시켜 각각의 Ni rich 영역과 Cu rich 영역에서의 Ni 및 Cu 함량에 따른 열적 성질을 관찰하여, 비정질 형성능(GFA : Glass Forming Ability)을 조사하였으며, 이 중에서 비정질 형성능이 우수한 Ni₅₅Cu₅Zr₃₀Ti₁₀ 및 Ni₁₀Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀ 합금의 Ni을 Pd으로 0~6% 치환하여 Pd 함량에 따른 비정질 형 성능을 조사하였다.

2. 이론적 배경

2.1 비정질 합금의 정의

일반적인 고체는 점성(viscosity)이 상온에서 10^{13.6}pa·s을 초과하는 재료를 말하 며 일정 응력 하에서는 어떠한 변형도 발생하지 않는다. 또한 결정 구조에서 원 자가 기하학적으로 연관된 하나의 결정 격자를 가지고 주기적으로 배열하고 있 는 이른바 장범위 병진 주기성(long range translational periodicity)을 하고 있다. 각각의 원자는 좁은 공간에서 열진동을 한다. 액체 재료의 경우, viscosity가 상온 에서 10⁻³Pa·s 정도이고 열 전동에 의해 병진주기성이 결여된 무질서한 원자구조 배열을 가진다. 그러나 액체의 무질서도는 원자들간의 접근이 원자 자신의 고유 한 직경이내로의 접근은 불가능하고 잉여의 공간이 존재하지 않으므로 dense random한 구조적 특징을 가진다. 이와 같은 원리로 용융된 금속을 10⁵~10⁶℃/sec 이상의 고속으로 급냉하여 응고시키면 응고된 금속은 원자가 규칙 적으로 배열하지 못하고, 액체의 구조를 가지는 무질서한 상태로 고체가 되는데 이러한 상태를 비정질(Amorphous)라고 한다.

2.2 비정질 합금의 특징

비정질 재료를 다른 물질과 비교하면, 기체나 액체는 일반적으로 열역학적으로 는 평형상태에 있으나, 비정질은 다른 물질과는 달리 열평형 상태에 있지 않다는 큰 특징을 갖는다. 결정질 합금의 성질과 비교하여 일반적인 비정질 합금의 특징 을 재료학적 관점에서 서술하면 1) 결정 자기 이방성이 없고, 2) 투자율이 높고 항자력이 작아 우수한 연자성 특성을 나타내며, 3) 개재물, 입계, 쌍정, 적층결함 등의 국부적인 불균일 조직이 없거나 매우 적어 자구의 이동이 원활하며, 4) 불 균일한 원자배열로 인하여 전기 저항이 크고 강도 및 경도가 높은 특징을 가진 NAL UNI 다 (17)

2.2.1. 유리천이(glass transition)

비정질 합금의 가장 중요한 특성은 유리천이이다. 유리천이란, 비정질 합금이 온도변화에 따라 체적 및 열용량의 온도 미분인 열팽창 계수와 비열이 불연속적 으로 변화하는 현상을 말하다. Fig. 2.2.1.1은 온도의 변화에 따른 비정질과 액상 과 결정상의 비열변화를 나타낸 것으로⁽¹⁸⁾, 유리천이온도(glass transition temperature, Tg)에서 비열의 불연속적인 변화가 나타난다. Tg이하의 비정질을 유 리(glass)라 하고, Tg에서 응고점(Tm) 이하까지의 비정질을 과냉각 액체 (undercooled liquid)라 한다.

한편, 일반적으로 액체를 서냉하면 Tm에서 결정화된다. 냉각속도를 증가시키면 액체는 응고점을 통과하여도 바로 결정화 되지 않고 어느 온도까지는 과냉액체 상태를 유지한다. 냉각속도를 빠르게 하여 저온까지 냉각시키면 액체구조는 그대 로 유지된 채 원자의 상호이동이 불가능하여 결정으로 미처 변태하지 못하고 고 화된다. 이 고화되는 온도 경계는 액체의 점성이 10^{13.6}Pa·s가 되는 지점으로 간주 하며, 이 때의 온도를 유리 천이 온도라 정의한다. Fig. 2.2.1.2는 액체에서 고체로 의 냉각 과정을 점도변화의 측면에서 나타낸 것이다.^[19]

또한, 유리 천이를 부피 변화과정을 통해 정의할 수 있다. Fig. 2.2.1.3은 액체의 냉각에 따른 부피 변화를 나타낸 것이다.⁽²⁰⁾ Tm에서 결정질 고상이 형성되는 경 우에는 체적의 급격한 감소를 보이는 반면에 유리가 형성되는 경우에는 Tg라 불 리는 온도영역에서 체적이 온도에 따라 점진적으로 감소하는 특징이 나타난다. 이러한 유리천이 현상은 매우 복잡하며 아직도 완전히 이해하고 있다고 보기 어 려우며, 지금까지 여러 가지 관점에서 유리천이에 대한 이론들이 전개 되었지만 어떠한 다른 이론으로도 이 현상의 모든 국면이 설명되고 있지 않다.



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



Fig. 2.2.1.3 Volume change during cooling of a luquid

2.2.2. 점도와 비정질의 관계⁽²¹⁾

액체의 점도는 국부적인 범위에서, 분자가 이웃하는 빈자리로 이동하거나 (hopping), 이웃하는 두 분자의 상호교환에 의한 것과 같이 열적 재배열을 하는 속도와 관계된다.

한편, 액체 점도를 설명하기 위한 간단한 모델로 액체에서 하나의 분자가 성공 적으로 hopping하기 위해서는 분자가 이웃 분자에 의한 위치 에너지 장벽을 극 복해야한다고 가정할 때 장벽의 높이를 E라 하면 이를 극복하기 위한 충분한 열 에너지를 갖는 분자의 분율, *f*는 다음과 같다.

$$f \approx \exp(-E/kT)$$

k는 Boltzman 상수, E는 hopping 속도를 결정하는 과정의 활성화 에너지를 나 타낸다. 이 에너지는 자기 확산의 활성화 에너지 E값과 연관이 있다.

 $D = D_0 \exp(-E/kT)$

Hopping의 성공률이 저하하면 점도는 아래와 같이 증가한다.

$$\eta pprox \eta_{
m min}/f pprox \eta_{
m min} \exp(E/kT)$$

유리 천이에서 $\eta = 10^{13.6} Nsm^{-2}$ 이므로, $f \approx 0.3 \times 10^{-15}$ 로 된다. 따라서, 활성 화 에너지를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$E/kT_a = \ln(f^{-1}) = \ln(3 \times 10^{-15}) = 35.6$$

만일, $T_q = 1000 K$ 라면, $kT_q = 1.38 \times 10^{-13} erg$ 이므로

$$E = 4.9 \times 10^{-12} \, erg \approx 4.6 e \, V$$

이 값은 꽤 큰 위치 에너지 장벽이다. 그러므로 T_g가 낮은 비정질은 E값도 따 라서 적다. 이와 같은 점성 유동의 활성화 에너지 값에 따라 재료를 비정질 형성 이 용이한 것(*E* ≥ 1*eV*)과 비정질 생성이 어려운 것(*E* ≈ 0.01*eV*)으로 나눌 수 있다.

2.3 비정질 합금의 발전 과정

비정질 합금은 1960년 Caltech의 Duwez에 의해 Au₇₅Si₂₅합금에서 최초로 발견 되었다.⁽²²⁾ Duwez의 연구를 시작으로 다양하고 광대한 양의 연구가 수행되어 왔 다. 이러한 연구를 통해서 비정질 합금들의 구조와 특성이 결정질 합금에 비해 우수한 것이 밝혀지면서 비정질 합금에 대한 관심이 커져가고 다양한 분야에 적 용이 고려되고 있다.⁽²³⁻²⁵⁾

Cohen과 Turnbull은 Au-Si 합금에서 비정질 형성은 Si 25% 근처의 깊은 공정 조성과 관련이 있음을 다음과 같이 설명하였다.⁽²⁶⁾ 공정조성 근처에서 melt가 낮 은 온도까지 쉽게 냉각이 되면 melt의 점도는 매우 증가하게 되고 따라서 결정 상의 생성이 억제 되어서 비정질 상이 쉽게 제조 될 수 있다. 그 이후에 비정질 합금에 대한 수많은 실험 결과와 비정질 합금의 형성에 대한 이론들이 오늘 날 까지 축척되어지고 있다. 이러한 연구를 통해서, 비정질 합금들은 결정질 합금과 는 다른 새로운 원자배열을 가진다는 것이 규명되었고, 이러한 특성은 결정질 합 금에서는 얻어질 수 없었던 좋은 기계적 성질, 유용한 물리적 성질 그리고 독특 한 화학적 성질을 유발함이 알려졌다.⁽²⁷⁻²⁸⁾ 이러한 연구에 기초하여 비정질 합금 은 지난 30여년 동안 연구자들의 많은 관심을 받아왔다.

하지만 비정질 상을 얻기 위해서는 10⁵~10⁶ K/s 의 빠른 임계 냉각 속도가 얻 어져야 한다는 제조상의 어려움 때문에, 비정질 제조에는 melt spinning, splat quenching, liquid atomization 등의 일반적인 급냉 응고법이 사용되었으며, 이러 한 이유로 비정질 합금의 제조 형상 및 이용에 대한 한계에 부딪치게 되어 비정 질 합금은 커다란 주목을 끌지 못하였다.

1974년 Chen에 의해 Pd-Cu-Si 합금에서 suction-casting법을 통해 낮은 냉각속 도에서 수 mm의 비정질 합금을 제조할 수 있게 되었으며,⁽²⁹⁾ 임계 냉각속도가 낮아도 벌크 비정질 합금이 생성될 수 있다는 것이 알려지게 되었다. 1984년 Duwez 등은 water quenching에 의해서 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 과 Pd₇₆Cu₆Si₁₈ 합금에서 각 각 3 mm 와 0.3 mm 직경까지 벌크 비정질 상이 형성될 수 있음을 발견하였 다.⁽²⁹⁻³⁰⁾ 뒤이어 Pd-Ni-P 합금에 B₂O₃ flux treatment 한 것이 비정질형성에 효과 적인 것이 알려졌고, 이를 통해 10mm 직경까지 벌크화가 가능함이 보고되었 다.⁽³¹⁻³³⁾ 하지만, 이들 합금계 이외의 다른 비정질 합금들은 비정질 형성을 위해 10⁵ K/s 이상의 커다란 냉각속도 조건을 필요로 했기 때문에 벌크 비정질 합금 제조에 여려움이 있었다.

1980년대 후반에 동북대학교의 Inoue교수에 의해 체계적으로 다원계 합금의 연구가 시작되었다.(34-36) 이를 통해 다시 비정질 합금의 연구가 가속화 되기 시 작하였으며, Mg-TM-Ln, Ln-Al-TM, Zr-Al-TM, Hf-Al-TM, Ti-Zr-TM 등의 다양한 합금계에서 비정질이 제조되기 시작하였다. 이들에 의하여 직경이 10~30mm의 범위를 갖는 bulk glass rods, bars, strips 들이 실제로 만들어 졌고, 특히 1991년 초에 W.L. Johnson 그룹에 의해 Zr-Ti-Ni-Cu-Be, Zr-Ti-Ni-Cu와 그 유사RP에 대 한 bulk metallic glass를 형성하는 합금계가 발견되었다. 이중 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 합 금에서 가장 큰 ΔT_x값인 135K가 관찰되기도 하였다.⁽³⁷⁾

이후 벌크 비정질화에 대한 연구는 더욱 활발히 진행되어 그 열기가 최근까지 지속되어지고 있으며, 다양한 합금계에서 벌크 비정질화가 가능함이 발견되었다. 벌크 비정질 합금에 대한 합금계와 그들 합금의 발견된 시기가 Table 2.3.1에 요 약되어 있다.



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

Table 2.3.1 Typical bulk glassy alloy system and calender year when the alloys were found

2.4 비정질 형성에 영향을 주는 인자

최근까지 비정질 형성에 관한 연구는 대부분 열역학, 속도론, 그리고 구조적 측면에서 다루어지고 있다. 1960년대 Turnbull은 비정질 형성은 깊은 공정과 직 접 관련이 있으며 환산 글래스 천이온도(reduced glass transition temperature, T_{rg})를 비정질 형성능의 척도로 사용하였다.⁽³⁸⁾ T_{rg}가 1/2이면 급냉에 의해 비정질 형성이 가능하고 2/3이상이면 높은 결정화 저항성으로 인해 비정질 벌크가 형성 될 수 있다고 제안하였다.⁽³⁹⁾ 최근에는 이와 함께 임계 냉각속도(Rc)도 그 척도가 될 수 있다고 보고되고 있다.

Fig. 2.4.1 과 2.4.2 는 임계 냉각속도와 환산 글래스 천이온도 그리고 ΔT_x와의 관계를 나타내었다. 과냉된 액상과 결정고상의 비열차이를 적분함으로써 깁스자 유에너지(Gibbs free energy) 차이를 구할 수 있는 데 Fig. 2.4.3은 각각 다른 비 정질 합금의 ΔG를 나타내었다. 열역학적 관점에서 보면 비정질 형성능력이 큰 합금은 결정상과 액상과의 깁스 자유에너지 차가 작아(ΔG = ΔH_f - TΔS_f) 낮 은 ΔH_f와 높은 ΔS_f을 보인다. 고액간의 높은 계면 에너지 뿐 아니라, 낮은 엔탈 피와 높은 T_{rg} 또한 낮은 화학적 포텐셜로 인해 자유에너지는 감소한다. 이러한 열역학적 관점을 고려해 합금계를 다원화하면 무질서도가 증가하고 dense random packing이 용이하여 ΔH_f를 감소시키는 반면 고/액간 계면에너지를 증가 시킨다. 속도론적 관점에서 보면 과냉된 액상에서의 높은 점성도를 고려할 수 있 다. 점성도가 높을수록 원자의 확산이 어렵고 핵생성과 성장을 억제한다.

구조적 측면을 보면 원자 크기 차이에 의해 과냉된 액상에서 합금계의 밀도가 증가하고 이를 통해 고/액간 계면에너지를 증가시켜 결정상의 핵생성을 억제한 다. 또한 장범위적으로 원자의 재배열을 방해한다.

- 11 -



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

- (1) Ni (2) $Fe_{81}B_{19}$ (3) $Fe_{89}B_{11}$ (4) Te (5) $Au_{77.8}Ge_{17.8}Si_{8.4}$ (6) $Fe_{83}B_{17}$
- (7) $Fe_{41.5}Ni_{41.5}B_{17}$ (8) $Co_{75}Si_{15}B_{10}$ (9) Ge (10) $Fe_{79}Si_{10}B_{11}$
- (11) $Ni_{75}Si_8B_{17}$ (12) $Fe_{80}P_{13}C_7$ (13) $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ (14) $Pd_{82}Si_{18}$
- (15) $Ni_{62.4}Nb_{37.6}$ (16) $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ (17) $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$
- (18) $Au_{55}Pb_{22.5}Sb_{22.5}$ (19) $La_{55}Al_{25}Ni_{10}Cu_{10}$ (20) $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$
- (21) $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}$ (22) $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$
- (23) $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$ (24) $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{14.6}$
- (25) $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$



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

2.4.1. 액상의 응고

모든 비정질 합금을 충분한 온도에서 어닐링(Annealing)하면 결정화 현상을 관 찰할 수 있는 데 이를 통해 비정질 합금은 준안정상임을 알 수 있다. 이러한 준 안정상의 형성거동을 이해하기 위해서는 열역학적이고 속도론적인 측면에 관한 이해가 필요하다.

열역학적으로 계의 자유에너지는 식 2.4.1.1과 같다.

$$G = H - TS \tag{2.4.1.1}$$

여기서 H는 계의 엔탈피(enthalpy of system), S는 계의 엔트로피(entrophy of system) T는 온도를 나타내며, 계가 안정한 상태로 가려면 G(Gibbs free energy) 가 ΔG < 0 의 조건에 만족해야 한다. 금속 결정은 거의 조밀충진구조이므로 주 기성이 없는 금속액상에 비해 엔탈피가 낮다. 다시 말해 액상에서의 원자가 더욱 자유로우므로 금속액상의 엔트로피는 금속결정에 비해 높다. Fig. 2.4.1.1 에 온도 에 따른 액상과 결정의 자유에너지 변화 경향을 나타내었다. 저온에서는 결정고 상의 ΔG가 액상의 ΔG보다 낮지만 고온에서는 결정고상의 ΔG가 액상의 경우 보다 높다. Tm에서는 동일한 ΔG값을 가진다.

Tm으로부터 냉각된 액상의 경우 열역학적 측면에서 안정한 결정 고상으로 전 이해 안정화 하려는 경향을 보인다. 이러한 고/액간의 자유에너지 차이가 결정화 의 구동력이 된다. 액상에서 핵응집을 통해 결정상이 생성되어 고/액의 두상이 존재하게 되고 고/액간의 구조차이에 의해 고상과 액상 간에 mismatch가 작용 한다. 이러한 고상과 액상간의 mismatch가 계면에너지가 된다. 이러한 계면에너 지는 액상의 결정화 저항성으로 작용한다.



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

Fig. 2.4.1.2 에 embryo에 대한 자유에너지의 변화를 나타내었다. 냉각된 액상 은 원자의 응집에 의한 cluster를 포함하고 있으며 결정 embryo들의 존재와 관련 된 자유에너지변화가 발생한다. (embryo의 크기 비의 변화에 따른 자유에너지의 감소와 이에 따른 embryo계면 비의 증가에 의한 자유에너지의 증가)

핵생성에 의한 자유에너지 변화는 식 2.4.1.2와 같다.

$$\Delta G = 4\pi r \cdot 2\sigma + \frac{4\pi}{3}r^3 \cdot \Delta G_v \tag{2.4.1.2}$$

여기서 ΔG_v는 고/액간 자유에너지 차이 이며, σ는 고/액간의 계면에너지이 다. 두 경우의 경쟁적인 관계에 의한 자유에너지 변화는 식 2.4.1.3과 같다.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2} \right) \tag{2.4.1.3}$$

여기서 임계 핵 반경은 식 2.4.1.4 와 같다.

$$\frac{20}{\Lambda C}$$

(2.4.1.4)

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

2.4.2. 균일 핵생성(Homogeneous Nucleation)

Turnbull은 heterogeneity가 완전히 없는 상황에서 Homogeneous Nucleation 에 대해서 고찰하였다. 일반적인 금속의 경우 viscosty가 낮으므로 확산에 의한 결정화를 막기 어렵다. 합금계에서 하나의 핵이 생성되게 되면 그에 따른 열방출 로 인한 Recalescence(재열현상)로 인해 계의 냉각에 방해를 받게 된다. 이러한 현상에 영향을 받지 않기 위해서는 핵생성을 충분히 억제할 필요가 있다.

실제 생성되는 결정 nuclei수는 식 2.4.2.1 과 같다.

$$\delta n = I \bullet V_1 \,\delta t \tag{2.4.2.1}$$

$$n = V_1 \int_0^t I \cdot dt \tag{2.4.2.1-1}$$

여기서 V₁은 과냉액체의 부피(Volume of supercooled liquid), t는 액상이 냉각 되는데 걸리는 시간, I는 핵생성수(Nucleation frequency)이며, 식 2.4.2.1에 따르 면, 생성되는 nuclei의 수를 줄이기 위해서는 Liquid의 양을 줄이고, I가 작아야 하며, 충분한 냉각속도가 필요하다. 이때 I는 식 2.4.2.2와 같다.

$$I = \frac{k_n}{\eta} \exp\left(-b\frac{\alpha^3\beta}{T_r \Delta T_r^2}\right)$$
(2.4.2.2)

식 2.4.2.2에 따르면 결정화를 막기 위해서는 viscosty가 커야하고 확산저항력이 커야하며 고/액간의 표면장력이 커야한다. 여기서 α와 β 를 식 2.4.2.3과 같이 표현할 수 있으며,

$$\alpha = \frac{\left(NV_m^2\right)^{1/3}\sigma}{\Delta H_m} \quad , \quad \beta = \frac{\Delta H_m}{RT_m} = \frac{\Delta S_m}{R} \tag{2.4.2.3}$$

식 2.4.2.3에서 보는 바와같이 ΔH_m 이 작고 ΔS_m 은 커야 한다.

2.4.3. 불균일 핵생성(Heterogeneous Nucleation)

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

Turnbull에 의하면 결정의 growth rate는 식 2.4.3.1과 같다.

$$u = \frac{10^{10} \lambda \beta f}{\eta} \frac{\Delta T_{r_0}}{1+K}$$
(2.4.3.1)
$$K = 10^{10} R \left(\frac{\lambda \beta^2}{V}\right) \left(\frac{\delta f}{K\eta}\right)$$
(2.4.3.1-1)

(2.4.3.1-1)

여기서 λ는 각각의 interfacial jump 이동거리, K는 액상의 열전도도이다. 따라 서 결정의 성장을 억제하고 결정화를 지연시키기 위해서는 원래 존재하는 nuclei 의 밀도(seed의 밀도)를 줄이고 viscosty를 크게 하며 원자가 결정에 달라붙을 수 있는 site의 수를 줄여야만 한다.

2.4.4. Viscosity와 Trg의 관계

Viscosity가 크다는 것은 원자의 이동이 원활하지 못하다는 것을 뜻하므로 원 자의 확산에 저항력으로 작용하며 Viscosity와 Trg는 식 2.4.4.1로 나타낼 수 있다. $\eta \propto \exp(-A/T_{ra})$ (2.4.4.1)

즉 환산 글래스 천이온도 값이 커지면 Viscosity도 커진다는 것을 알 수 있다.

2.4.5. High glass forming ability 인자

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

임계냉각속도(R_c), 고/액간 계면에너지(σ), viscosity(n), 환산 글래스 천이온도 (T_{rg}), ΔS_m 는 커야하며, 액상의 체적(V_1), seed density(ρ), fraction of accept site(f), ΔH_m 은 작아야 한다. 이와 같은 과냉 액상의 안정화를 위해서는 세가지 경험법칙에 부합해야 한다.

1) 3가지 성분 이상을 포함하는 다성분계 시스템

- 2) 주요구성원자들 사이의 크기차이가 12% 이상
- 3) 주요 구성원자들 사이의 커다란 음의 혼합열

최근에 보고된 벌크 비정질 합금은 경험적 법칙에 잘 부합하고 있으며, 이러한 비정질 합금의 비정질 형성 능력이 우수한 이유는 다음과 같이 추정된다.

1) 임의의 조밀 충진된 원자배열

- 2) 국부적인 곳에서의 새로운 결정상의 원자배열이 존재
- 3) 장범위에 걸쳐 다성분계의 균질 원자배열이 존재

원자 구조들의 충진밀도 증가는 결정화된 다성분계 비정질합금들이 매우 작은 밀도변화를 나타낸다는 것으로부터도 확인할 수 있다.



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

2.5 비정질 합금의 기계적 성질

비정질금속은 결정에서 관찰되는 입계, 쌍정, 적층결함 등과 같은 결정결함이 존재하지 않고 결정이방성이 없기 때문에 결정금속과는 달리 특정 활주면이 존 재하지 않는다. 따라서 비정질 금속에 작용하는 변형기구는 결정금속과는 다르며 이것이 비정질금속이 결정금속과 비교되는 고강도와 고인성을 가지게 한다고 보 고되고 있다.

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

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

2.5.1 비정질 합금의 파괴거동

비정질 합금은 온도와 가해지는 응력에 따라 두 가지의 변형거동을 가지는데 높은 온도에서는 균일유동(Homogeneous flow)을 나타내고 낮은 온도에서는 불 균일유동(Inhomogeneous flow)을 나타낸다. 균일유동은 비정질 내의 각각의 부 피원자들이 변형에 분산분포되어 균일하게 변형을 일으키는 것이다. 비정질은 준 안정상태이므로 구조완화에 의해 물리적 특성에 영향을 받게 된다. 불균일 유동 의 경우 이러한 구조완화의 영향이 작다. 이러한 변형은 응력이 가해지는 방향의 45°방향으로 shear bands가 형성되어 shear bands를 따라 응력집중현상이 발생 하여 파괴가 발생한다.

상온에서 높은 응력이 가해지면 주로 불균일 유동이 발생한다.⁽⁴⁰⁾ 최근의 보고 에 따르면 shear bands내에서 자유부피의 증가와 화학적인 단범위 규칙도의 변 화가 변형거동의 원인으로 제시되었다. 이는 shear bands의 우선 에칭효과에 의 해 증명될 수 있다.⁽⁴¹⁾ 소성변형시 팽창에 의해 자유체적(free volume)이 증가하 기 때문에 비정질 전단면을 따라서 softening 현상이 발생한다.⁽⁴²⁾ viscosity는 응 력집중에 의해서 팽창되어진 영역 내에서 감소하게 된다. 팽창에 의한 viscosity 의 감소는 원자의 이동과 관련이 있다.⁽⁴³⁾ 이러한 국부적인 팽창에 의해서 shear bands가 발생하고 형성되어진 shear bands 내부와 변형되지 않은 영역간의 부피 차이에 의해서 응력집중이 발생한다. 이러한 응력집중현상에 의해서 shear bands 가 진전한다. 또한 불균일 변형 시작 직후에 단열가열에 의한 온도증가가 발생한 다고 보고되었다.⁽⁴⁴⁾ Zr-Ti-Cu-Ni-Be합금의 경우 파괴직후에 shear bands내에서의 온도가 T_g에 이른다고 보고되었다.⁽⁴⁵⁾

비정질의 파면형상은 vein pattern으로 나타난다. vein pattern은 불균일 전단 변형으로부터 파괴가 진행되고 최종적으로 a diabatic failure에 의해 파괴가 진행 되어 생긴 파면이다. Vein의 종류 중 crack생성지역으로 진행하는 branch vein들 이 있는데 이는 crack생성지점의 불안정성 때문이라고 알려져 있다. 이러한 branch vein들의 존재에 의해 비정질기지가 점성거동을 띠게 된다. 비정질 합금 은 일축응력하에서 변형되었을 경우 strain hardening ability가 거의 없기 때문에 연신율이 매우 제한된다. 각각의 shear bands 들의 소성 변형량은 크지만 소수의 shear bands만이 파괴에 작용하므로 상은 인장시 변형 없이 갑작스런 파괴거동 을 보인다. 상온에서 비정질의 소성변형량은 압축변형시 0~2%정도로 제한되고 인장변형시에는 변형을 거의 관찰할 수 없다. 따라서 전체소성변형의 양은 shear bands의 양에 의존한다.

비정질 합금의 기계적 특성을 향상시키기 위해서는 변형이 가해지는 동안 국 부적 변형을 막기 위해 shear bands를 비정질 합금의 기지에 전체적으로 분포시 켜 국부적으로 과도한 변형을 막거나 shear bands의 진전방향을 제어함으로서 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 최근에는 열처리를 통해 비정질합금의 기지에 nano scale의 결정을 석출시켜 기계적 특성을 향상시키기 위한 연구가 많이 행하 여지고 있다.



3. 실험방법

3.1 합금제조

3.1.1 합금설계

본 실험에서는 Ni-Cu-Zr-Ti 4원계 합금에서 Ni과 Cu함량을 달리하여 각각의 조성에 따른 비정질 형성능을 관찰하기 위하여 각각 Zr을 30 at.%로 Ti를 10 at.%로 고정하여, Ni_(60-x)Cu_xZr₃₀Ti₁₀ 합금에서 Cu를 5~25%까지 Cu함량을 달리하 였고, Cu_(60-x)Ni_xZr₃₀Ti₁₀ 합금에서 Ni함량을 5~25%까지 달리하여 합금을 설계 하 였으며, 각각 합금에서 비정질 형성능이 우수할 것으로 판단되는 합금에 Ni을 Pd로 치환하여 합금을 설계하였다.

3.1.2 모합금 제조

본 실험에서는 원하는 합금 조성의 모합금을 얻기 위해서 각각 99.7%에서 99.9%의 순도를 가지는 원소들을 이용하였다. 대략적인 실험 절차는 Fig. 3.1.2.1 에 나타내었다. Cu, Ni, Pd 및 스폰지상을 탈가스처리한 Zr과 Ti를 약 20g 정도 의 총량으로 정량화 한 후에 고순도 아르곤(99.99%) 보호가스 분위기하에서 진공 Arc용해를 하였으며, Arc용해 시 불순물의 영향을 최소화 하기 위해 스폰지 상의 Zr을 먼저 용해하였으며, 모합금의 편석을 제거하기 위하여 5~6회 뒤집어 재용융하여 모합금을 제조하였다. 진공 Arc용해로의 모식도를 Fig 3.1.2.2에 나타내었다. 또한 용해 전후의 중량변화를 0.1% 이하로 제어하여 최대한 목표된 조성에 근접하도록 하였다.



Fig. 3.1.2.1. Experimental Procedure



Fig. 3.1.2.2. Schematic diagram of vacuum arc melting furnace and button type specimen

3.1.3 급냉 응고법을 이용한 시험편 제조

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

적당한 크기로 분쇄한 모합금을 선단부 직경이 약 0.4~0.6mm의 구멍을 가진 투명 석영노즐에 장입하여, Fig 3.1.3.1과 같은 급속응고장치를 이용하여 고주파 유도 용해한 후, 모합금의 융점보다 약 100℃ 정도 높은 온도에서 0.05MPa의 아 르곤 가스압으로 35m/s의 선속도로 회전하는 직경 200mm의 Cu롤에 용탕을 분 사하여 두께가 약 20~30µm, 폭이 약 1.0~1.5mm인 급속응고 리본재를 제조하였 다. 급속응고법에서의 주요 공정변수로서는 가열온도, 분사압력, 노즐과 롤 사이 의 간격, 노즐 직경, 롤의 표면조건, 롤의 회전속도, 가열시간 등이 있다. 분사압 력은 용탕이 롤의 표면에 고르게 분차될 수 있도록 예비실험을 통해 적정조건을 결정하였고, 석영 노즐의 직경은 비정질 합금의 점성이 크므로 직경이 너무 작을 경우 용탕이 노즐을 통과하기 어려우므로 적정크기가 확보되도록 하였다. 노즐과 롤 사이의 간격은 외부환경의 영향을 최소화하기 위해 2mm 정도로 하였다. 가 열온도는 합금의 증발과 표면 산화 그리고 석영관과의 반응 등을 고려하여 정하 였으며, 리본의 표면 상태를 고르게 하기 위해 Cu롤을 깨끗하게 연마하였다.

H of I



Fig. 3.1.3.1. Schematic diagram of rapid solidification processing (RSP)

3.2 상분석

3.2.1 X-선 회절 분석

각각의 조성을 급속응고법을 통해 리본을 제조하여 각각의 시편에 대하여 상 분석과 비정질화 거동을 관찰하기 위해서 XRD (X-Ray diffractionmeter)를 이용 하여 조사하였다. XRD분석은 2°/min의 스캔속도로 20값이 20°에서 80°구간에서 Cu 타켓(Ka, λ=1.5405Å) 을 사용하였으며, 가속 전압과 전류는 각각 40kV, 30mA의 조건으로 시행하였다.



3.3 열분석

3.3.1 시차주사열량 분석

합금의 비정질 형성능 평가인자를 계산하기 위한 열역학적 자료를 얻기 위해 각 조성에 대한 T_g와 T_x를 시차주사열량분석기(Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 이용하여 상온에서 1000K의 온도범위에서 측정하였다. 리 본형 시편을 열전달이 잘 되도록 잘게 자르고, 시료를 약 10mg ~15mg 정도의 질량으로 평량하여 Cu-pan에 넣은 뒤, 동질의 덮개를 씌워 용기속에 넣고 실험 하였다. 기준시료는 Al₂O₃ 분말을 사용하였다. 시료는 Ar가스 분위기 하에서 0.67 K/s의 일정한 승온속도로 가열하였다. 비정질 재료의 결정화 온도는 열분석 실 험의 승온 속도에 따라 변하며, 열분석 peak 의 어느 위치를 기준으로 하느냐에 따라서도 달라지므로, 본 연구에서는 발열 반응이 시작되는 위치(on set)를 기준 으로 결정화 온도를 측정하였다.

3.3.2 시차열분석

제조시편의 액상선온도(liquius temperature, T₁) 및 고상선온도(solidus temperature, T_s)를 측정하기 위해 고온영역인 900K~1600K의 온도범위에서 시차 열분석기(Differential Termal Analysis, DTA)를 이용하였다. 리본형 시편을 잘게 자르고, 약 50mg 정도로 평량하여 Al₂O₃ 도가니 안에 넣은 뒤 Ar가스 분위기 하 에서 0.33 K/s의 승온 속도로 T₁과 T_s를 각각 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 Ni-Cu-Zr-Ti계 합금의 비정질 형성능을 관찰하기 위하여 경험법 칙(empirical rule)을 기본으로 하여, Ni 및 Cu의 함량을 조절하여 열적특성을 관 찰하였으며, 상기 합금계에 Ni을 Pd로 치환하여 각각의 합금에 대해 열적특성을 관찰하여, 각각의 합금계에서의 비정질 형성능을 관찰하였다. 이후 본 연구에서 명기된 조성은 모두 원자%(at.%)로 표시한다.

4.1 비정질 형성능

비정질 형성능은 임계냉각속도(Rc)에 의하여 평가될 수 있지만 이를 이론적으 로 체계화 하거나 직접 측정하기 어렵기 때문에 여러 가지 다른 인자를 통해서 간접적으로 비정질 형성능을 평가한다. 대표적인 비정질 형성능을 평가하는 인자 로는 결정화온도(Tx)와 유리천이온도(Te)의 차로 나타나는 과냉각액상영역 △ T_x(T_x-T_o), 융점에 대한 유리천이온도의 비인 환산 글래스 천이 온도 T_{ro}(T_o/T_m) 값이 있다. 본 연구에서는 이와 같은 인자를 통해 비정질 형성능을 평가하였으 며, 어느정도 예외는 존재하지만 비정질 형성능이 우수한 합금의 경우 Trg값은 0.600 이상 ∆T_x는 40K 이상으로 알려져 있다. राष्ट्र म

9

4.2 Ni-Cu-Zr-Ti계 합금

4.2.1 Ni_(60-x)Cu_xZr₃₀Ti₁₀계 합금(x=5~25%)

Fig. 4.2.1.1은 Ni_(60-x)Cu_xZr₃₀Ti₁₀계 급속응고 리본재의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 모든 조성의 급속응고 리본에서 42° 근처의 diffuse halo를 제외하고는 결정질의 존재를 나타내는 피크가 관찰되지 않았다. 이는 상기조성의 급속응고 리본재가 전형적인 비정질 상임을 나타낸다.

Fig. 4.2.1.2는 Ni_(60-x)Cu_xZr₃₀Ti₁₀ 급속응고 리본재의 DSC곡선을 나타낸 것으로 각각의 조성의 합금에서 결정화 개시전에 명확한 글래스 천이 현상을 관찰할 수 있었으며, x=5 및 10%에서는 2개의 발열반응으로 분리되어있으며, x=15, 20 및 25%에서는 하나의 발열반응만 관찰할 수 있었다. 한편 Cu의 함량이 증가함에 따 라 T_x가 822K에서 773K로 감소하고 있으며, T_g 역시 780에서 753K로 소폭 감소 하는 것을 관찰할 수 있었다.

 Fig. 4.2.1.3은 Ni_(60-x)Cu_xZr₃₀Ti₁₀ 급속응고 리본재의 DTA곡선을 나타낸 것이다.

 합금의 T_m은 Cu의 함량이 증가함에 따라 1293K에서 1254K까지 소폭 감소하는

 것을 관찰할 수 있었다.

11 10



Fig. 4.2.1.1. X-ray diffraction patterns of melt spun $\rm Ni_{(60-x)}Cu_xZr_{30}Ti_{10}$ alloy ribbons



Temperature (K)

Fig. 4.2.1.3. DTA curves of melt spun $Ni_{(60-x)}Cu_xZr_{30}Ti_{10}$ alloy ribbons

Table 4.2.1.1은 Ni_(60-x)Cu_xZr₃₀Ti₁₀ 급속 응고 리본재의 T_g, T_x, ΔT_x, T_m 및 T_{rg} 를 정리하여 나타내었다.

Table	4.2.1.1.	Alloy	composition	and	charactertics	of	melt	spun
		Ni(60	_{D-x)} Cu _x Zr ₃₀ Ti ₁	o allo	oy ribbons			

					(unit : K)
Composition	Tg	T _x	ΔT_x	T _m	T_{rg}
Ni55Cu5Zr30Ti10	780	822	42	1293	0.603
Ni ₅₀ Cu ₁₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	775	808	40	1292	0.599
Ni45Cu15Zr30Ti10	766	802	36	1289	0.594
Ni40Cu20Zr30Ti10	754	789	35	1275	0.591
Ni35Cu25Zr30Ti10	753	773	23	1257	0.596

본 합금계에서 ΔT_x는 Cu함량이 증가함에 따라 42K에서 23K까지 감소하고 있 으며, 이는 T_x가 감소하는 폭이 T_g가 감소하는 폭보다 크기 때문에 ΔT_x는 감소하 는 것으로 관찰되었다. T_{rg}는 Cu함량이 증가함에 따라 0.603에서 0.596까지 감소 하였는데, 이는 T_g가 감소하는 폭에 비해 상대적으로 T_m이 감소하는 폭이 크기 때문인 것이다.

Ni_(60-x)Cu_xZr₃₀Ti₁₀ 급속응고 리본재의 열적 특성을 관찰한 결과 Ni₅₅Cu₅Zr₃₀Ti₁₀ 급속응고 리본재의 ΔT_x 및 T_{rg}가 각각 42K, 0.603으로 가장 큰 값을 나타내었으 며, 본 합금계에서 비정질 형성능이 가장 우수할 것으로 판단된다.

4.2.2 Ni_xCu_(60-x)Zr₃₀Ti₁₀계 합금(x=5~25%)

Fig. 4.2.2.1은 Ni_xCu_(60-x)Zr₃₀Ti₁₀계 급속응고 리본재의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 모든 조성의 급송응고 리본에서 42° 근처의 diffuse halo를 제외하고는 결정질의 존재를 나타내는 피크가 관찰되지 않는 것으로부터 전형적인 비정질상 임을 관찰할 수 있었다.

Fig. 4.2.2는 Ni_xCu_(60-x)Zr₃₀Ti₁₀계 급속응고 리본재의 DSC곡선을 나타낸 것으 로 각각의 조성의 합금에서 결정화 개시전에 명확한 글래스 천이 현상을 관찰 할 수 있었다. 본 합금계 급속응고 리본재에서는 x=5%에서 두 개의 발열반응을 관찰 할 수 있었으며, x=10~25%까지는 하나의 발열반응만 관찰할 수 있었다. x=5에서 15%까지 증가함에 따라 T_g 및 T_x는 각각 719K에서 736K, 760K에서 774K까지 상승하였으며, x=20 및 25%에서는 T_g 및 T_x가 감소하였다.

Fig. 4.2.2.3은 Ni_xCu_(60-x)Zr₃₀Ti₁₀계 급속응고 리본재의 DTA곡선을 나타낸 것으 로 합금의 T_m은 Ni함량이 증가함에 따라 1197K에서 1239K까지 소폭 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

Table 4.2.2.1은 Ni_xCu_(60-x)Zr₃₀Ti₁₀계 급속응고 리본재의 T_g, T_x, ΔT_x, T_m 및 T_{rg} 를 정리하여 나타내었다.

Table 4.2.2.1. Alloy composition and characterics of melt spun $Ni_x Cu_{(60-x)} Zr_{30} Ti_{10} \text{ alloy ribbons}$

(unit : K)

					(,
Composition	Tg	T _x	ΔT_x	T _m	T _{rg}
Ni5Cu55Zr30Ti10	719	760	41	1197	0.600
$Ni_{10}Cu_{50}Zr_{30}Ti_{10}$	728	771	43	1209	0.602
Ni15Cu45Zr30Ti10	736	774	38	1228	0.599
Ni ₂₀ Cu ₄₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	725	753	28	1235	0.587
Ni ₂₅ Cu ₃₅ Zr ₃₀ Ti ₁₀	724	749	25	1239	0.584



ribbons



Fig. 4.2.2.2. DSC curves of melt spun $Ni_xCu_{(60-x)}Zr_{30}Ti_{10}$ alloy ribbons



Fig. 4.2.2.3. DTA curves of melt spun $Ni_xCu_{(60-x)}Zr_{30}Ti_{10}$ alloy ribbons

본 합금계에서 ΔT_x는 x=5~10%까지 41K에서 43K으로 증가하고 있으며, x=15~25%까지는 38K에서 25K까지 감소하였다. 본 합금계에서 ΔT_x는 Ni₅Cu₅₅Zr₃₀Ti₁₀와 Ni₁₀Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀에서 각각 41K, 43K로 높은 ΔT_x값을 나타내었 다. T_{rg}는 x=5~10%까지 0.600에서 0.602까지 소폭 증가하였으며, x=15~25%까지는 0.599에서 0.584까지 감소하였다. 이는 T_m이 증가하였으나 반대로 T_g가 증가하였 다가 감소하는 현상으로 인하여, Ni₁₀Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀에서 높은 T_{rg}값인 0.602를 기록 한 후 다시 Ni함량의 증가에 따라 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다.

Ni_xCu_(60-x)Zr₃₀Ti₁₀ 급속응고 리본재의 열적 특성을 관찰한 결과 Ni₁₀Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀ 및 Ni₅Cu₅₅Zr₃₀Ti₁₀ 급속응고 리본재의 ΔT_x 및 T_{rg}가 각각 43K, 0.602 그리고 41K 0.600으로 큰 값을 나타내었으며, Ni₁₀Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀ 급속응고 리본재가 본 합금계 에서는 비정질 형성능이 가장 우수할 것으로 판단된다.



4.3 Ni-Cu-Zr-Ti-Pd계 합금

상기 실험결과에서 Ni₅₅Cu₅Zr₃₀Ti₁₀ 급속응고 리본재의 ΔT_x 및 T_{rg}가 각각 42K, 0.603으로, Ni₁₀Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀ 급속응고 리본재의 ΔT_x 및 T_{rg}가 각각 43K, 0.602로 높은 값을 나타내었으며, 상기 합금들이 가장 비정질 형성능이 양호하다고 판단 되기 때문에 보다 우수한 비정질 형성능을 얻기 위하여 상기 합금의 Ni을 Pd로 0~6% 치환하여 열적성질을 조사하였다.

4.3.1 Ni_(55-x)Cu₅Zr₃₀Ti₁₀Pd_x계 합금(x=0~6%)

 Fig. 4.3.1.1은 Ni_(55-x)Cu₅Zr₃₀Ti₁₀Pdx계 급속응고 리본재의 X-선 회전 패턴을 나

 타낸다. 각각의 조성의 급속응고 리본에서 40°의 diffuse halo를 제외하고는 결정

 질의 존재를 나타내는 피크가 관찰되지 않았으며, 이는 전형적인 비정질상임을

 나타낸다.

Fig. 4.3.1.2은 Ni_(55-x)Cu₅Zr₃₀Ti₁₀Pd_x계 급속응고 리본재의 DSC곡선을 나타낸 것 으로 각각의 조성의 합금에서 결정화 개시 전에 명확한 글래스 천이 현상을 관 찰 할 수 있었다. 본 합금계 급속응고 리본재에서는 모든 조성에서 두 개의 발열 반응을 관찰할 수 있었다. 또한, T_g는 Pd의 함량이 증가함에 따라 약 759K 정도 로 크게 변화하지 않았으나 T_x는 790K에서 x=4%에서 최대값 800K를 기록한 후 다시 x=6%에서 795K로 감소하였다.

Fig. 4.3.1.3은 Ni_(55-x)Cu₅Zr₃₀Ti₁₀Pd_x계 급속응고 리본재의 DTA 곡선을 나타낸 것이다. x=2%인 합금의 융점은 1358K로 매우 높았으며 x=4, 6%에서 각각 1284K, 1278K를 기록하였다.



 $Ni_{(55-x)}Cu_5Zr_{30}Ti_{10}Pd_x$ alloy ribbons



Fig. 4.3.1.2. DSC curves of melt spun $\mathrm{Ni}_{(55\text{-}x)}\mathrm{Cu}_5\mathrm{Zr}_{30}\mathrm{Ti}_{10}\mathrm{Pd}_x$ alloy ribbons



Fig. 4.3.1.3. DTA curves of melt spun $Ni_{(55-x)}Cu_5Zr_{30}Ti_{10}Pd_x$ alloy ribbons

Ni_(55-x)Cu₅Zr₃₀Ti₁₀Pd_x계 급속응고 리본재의 T_g, T_x, ΔT_x, T_m 및 T_{rg}를 정리하여 Table 4.3.1.1에 나타내었다.

Table 4.3.1.1. Alloy composition and charactertics of melt spun $Ni_{(55-x)}Cu_5Zr_{30}Ti_{10}Pd_x \text{ alloy ribbons}$

(unit : K)

					, ,
Composition	Tg	T _x	ΔT_{x}	T _m	T _{rg}
Ni55Cu5Zr30Ti10	780	822	42	1293	0.603
$Ni_{53}Cu_5Zr_{30}Ti_{10}Pd_2$	759	790	43	1358	0.558
$Ni_{51}Cu_5Zr_{30}Ti_{10}Pd_4$	758	800	54	1284	0.590
$Ni_{49}Cu_5Zr_{30}Ti_{10}Pd_6$	760	795	35	1278	0.594

본 합금계에서 ΔT_x는 x=2, 4%에서 각각 43K, 54K로 높은 값을 나타내었으며, x=6%에서는 35K로 그 값이 낮았으며, Ni₅₁Cu₅₅Zr₃₀Ti₁₀Pd4에서 매우 높은 54K를 기록하였다. T_{rg}는 Pd의 함량이 증가함에 따라 0.558에서 0.594까지 증가하였으 며, x=6%에서 0.594로 가장 높은 값을 나타내었다. x=2%인 경우, ΔT_x가 높은 값 으로 나타났으나, T_m이 매우 높은 결과 T_{rg}값은 상대적으로 낮아짐을 알 수 있다. x=6%의 경우에는 T_m이 가장 낮았으며 상대적으로 T_g가 높아 가장 높은 T_{rg}인 0.594를 기록하고 있으나, 우수한 비정질 형성능의 기준이 0.600이기 때문에 비정 질 형성능은 높지 않은 것으로 판단된다.

- 43 -

4.3.2 Ni_(10-x)Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀Pd_x계 합금(x=0~6%)

Fig. 4.3.2.1은 Ni_(10-x)Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀Pd_x계 급속응고 리본재의 X-선 회전 패턴을 나 타낸다. 각각의 조성의 급속응고 리본에서 40°의 diffuse halo를 제외하고는 결정 질의 존재를 나타내는 어떠한 피크도 관찰할 수 없었다. 이는 전형적인 비정질 상임을 나타낸다.

Fig. 4.3.2.는 Ni_(10-x)Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀Pd_x계 급속응고 리본재의 DSC곡선을 나타낸 것 으로 각각의 조성의 합금에서 결정화 개시 전에 명확한 글래스 천이현상을 관찰 할 수 있었다. T_g는 Pd의 함량이 증가함에 따라서 약 725K로 크게 변화하지 않 았으나, T_x가 Pd함량이 증가함에 따라 소폭 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. T_x 는 x=2%에서 781K로 가장 높았다.

Fig. 4.3.2.3은 Ni_(10-x)Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀Pd_x계 급속응고 리본재의 DTA곡선을 나타낸 것으로 Pd의 함량이 증가함에 따라 T_m은 1205K에서 1201K까지 소폭 감소하였 다. T_m은 x=2%에서 1205K로 가장 높았다.





 $Ni_{(10-x)}Cu_{50}Zr_{30}Ti_{10}Pd_x$ alloy ribbons



Fig. 4.3.2.2. DSC curves of melt spun $\rm Ni_{(10-x)}Cu_{50}Zr_{30}Ti_{10}Pd_x$ alloy ribbons



Fig. 4.3.2.3. DTA curves of melt spun $Ni_{(10-x)}Cu_{50}Zr_{30}Ti_{10}Pd_x$ alloy ribbons

Ni_(10-x)Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀Pd_x계 급속응고 리본재의 T_g, T_x, ΔT_x, T_m 및 T_{rg}를 정리하여 Table 4.3.2.1에 나타내었다.

Table 4.3.1.1. Alloy composition and charactertics of melt spun $Ni_{(10-x)}Cu_{50}Zr_{30}Ti_{10}Pd_x \text{ alloy ribbons}$

					(unit : K)
Composition	Tg	T _x	ΔT_x	Tm	T_{rg}
Ni ₁₀ Cu ₅₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	728	771	43	1209	0.602
$Ni_8Cu_{50}Zr_{30}Ti_{10}Pd_2$	725	781	56	1205	0.601
$Ni_6Cu_{50}Zr_{30}Ti_{10}Pd_4$	725	779	54	1202	0.603
$Ni_4Cu_{50}Zr_{30}Ti_{10}Pd_6$	723	774	57	1201	0.602

본 합금계에서 ΔT_x는 모든 조성에서 50K 이상의 높은 값을 나타내었으며, x=6%에서 57K로 매우 높은값을 기록하였다. T_{rg}는 Pd의 함량이 증가함에 따라 x=4%까지 소폭 증가하여, 0.603의 최대값을 기록한 후 x=6%에서 소폭 감소하였 다. 본 합금계에서는 x=4%에서 0.603으로 가장 높은 T_{rg} 값을 나타내었다. 본 합 금계에서는 모든 조성에서 ΔT_x와 T_{rg}값이 매우 높게 관찰되었으며, 상대적으로 큰 T_{rg}값을 가지는 Ni₄Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀Pd₆ 합금이 비정질 형성능은 가장 우수할 것으 로 판단된다.

5. 결론

Ni-Cu-Zr-Ti계 합금에서 Ni 및 Cu의 함량에 따른 비정질 형성능을 검토하였으 며, 상기 합금계에서 합금원소 첨가(Pd)에 따른 비정질 형성능을 검토한 결과는 다음과 같다.

1) Ni₅₅Cu₅Zr₃₀Ti₁₀ 비정질 합금의 ΔT_x와 T_{rg}는 각각 42K 및 0.603이었다.

2) Ni₁₀Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀ 비정질 합금의 ΔT_x와 T_{rg}는 각각 43K 및 0.602이었다.

- 3) Ni_(55-x)Cu₅Zr₃₀Ti₁₀Pd, 비정질 합금에서는 Pd 첨가에 따라 비정질 형성능이 감 소하였으며, Ni_(10-x)Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀Pd_x 비정질 합금에서는 Pd 첨가에 따라 비정질 형성능이 우수하였다.
- 4) Ni₆Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀Pd₄ 합금에서 ΔT_x와 T_{rg}는 각각 54K 및 0.603으로 비정질 형성 능이 우수하였다.

참 고 문 헌

- 1. W. Klement, R. Willens and P. Duwez : Nature, 187, (1960), 869
- 2. T. Masumoto : Jap. Bull of Jap, Inst. Met., 30, (5), 375, (1991)
- 3. S joseph Poon : Applied physics letters, 83, (2003)
- 4. M. Hagiwara, A. Inoue and T. Masumoto L metall. Trans., A, 13A, (1982), 3-72
- 5. A. Inoue, T. Zhang, and A. Takeuchi : Appl. Phys. Lett, 17, (1998), 464
- 6. A. Inoue, K. Kita, T. Zhang and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, 30, (1989), 722
- 7. A. Paker and W. L. Johnson : Appl. Phys. Lett, 63, (1993), 2342
- 8. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, 30, (1989), 965-972
- 9. A. Inoue, H. Yamaguchi, T. Zhang and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, 31, (1990), 104-109
- 10. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, 31, (1990), 177-183
- 11. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto : J. Non-Cryst. Soilds, 156-158, (1993), 473-480
- 12. T. Zhang A. Inoue, and T. Masumoto : Mater. Lett., 15, (1993), 379-382
- 13. N. Nishiyama : Formation and properties of Pd-based bulk metallic glass, (1997)
- 14. A.Peker and W. L. Johnson : Appl. Phys. Lett., 63, (1993), 2342-2344
- 15. X. H. Lin and W. L. Johnson : J. Appl. Phys., 78, (1993), 6514-6519
- 16. X. H. Lin : Bulk glass formation and crystallization of Zr-Ti based alloys, (1997)
- 17. K. Mohri : IEEE Trans. on Mag., MAG-20, (1984), 942
- 18. R. Busch, Y. J. Kim, and W. L. Johnson : J. Appl. Phys., 77, (1995), 4039
- 19. H.A Davies : Phys. Chem. Glasses, 17, (1976), 159
- 20. J. Zarzycki : Mater. Sic. Tech., 9, (1991), 124

- 21. C. Kittel : Introduction to solid state physics, 6th Ed., (1986), 501
- 22. W. Klement, R.H. Willens. and P. Duwez : Nature, 187, (1960), 869
- 23. A.L. Greer : Science, 267, (1995), 1947
- 24. W.L. Johnson : Prog. Mater. Sci., 30, (1986), 81
- H.A. Daveis : Amorphous Metallic Alloys, L.E. Luborsky ed., Butterworths, London, (1983), 8
- 26. M.H. Cohen, and D. Turnbull : Nature, 189, (1961), 869
- 27. Materials Science of Amorphous Materials : T. Masumoto ed., Ohmu, Tokyo, (1982)
- 28. Rapidly Solidified Alloys : R.H.H. Libermann ed., Butterworths, New York, (1993)
- 29. H.S. Chen : Acta Metal., 22, (1974), 1505
- B.G. Baeley and F.J. Disalvo : Amorphous Magnetism, H.O. Hooper and A.M. deGraaf eds., New York, Plenum, (1973), 143
- 31. H.W. Kui, A.L. Greer, and D. Turnbull : Appl. Phys. Lett., 45, (1984), 615
- 32. H.W. Kui and D. Turnbull : Appl. Phys. Lett., 47, (1985), 796
- R. Willnecker, K. Wittmann and G.P. Gorler : J. Non-Cryst. Solids, 156-158, (1993), 450
- 34. A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, 33, (1992), 937
- 35. A. Ionue : Mater. Trans., JIM, 36, (1995), 866
- 36. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto : Mater. Trans., Jim, 34, (1993), 1234
- 37. W.L. Jonshon : MRS Bull. 24, (10), (1999), 42
- 38. D. Turnbull : Cohen MIT. Nature, 189, (1961), 132
- 39. X.H. Lin, W.L. Johnson : Appl. Phys., 78, (1995), 6514
- 40. D.E. Polk and D. Turnbull : Acta. Met., 20, (1972), 563
- 41. C.A. Pampillow : Scripta. Met., 6, (1972), 915
- 42. F. Spaepen and D. Turnbull : Scripta. Met., 8, (1972), 563
- 43. M.H. Cohen and D. Turnbull : J. Chem. Phys., 52, (1970), 3038
- 44. H.J. Leamy, H.S. Chen and T.T. Wang : Met. Trans., 699, (1972), 3

45. C.A. Panpillo and A.C. Remschuessel : Journal of Materials Science, 9, (1974), 718

