

급냉응고법으로 제조한 Zr-Ni-Cu-Al-Ti 합금의 열적, 기계적 성질

최익석 · 한태교 · 지용권* · 임병문** · 김영환 · 김인배

부산대학교 금속공학과

*삼성중공업 주식회사 거제조선소

**연합철강공업 주식회사 기술연구소

Thermal and Mechanical Properties of Rapidly Solidified Zr-Ni-Cu-Al-Ti Alloy

I.S. Choi, T.K. Han, Y.K. Ji*, B.M. Lim**, Y.H. Kim and I.B. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea, 609-735

*Samsung Heavy Industries Co., Ltd., Koje Shipyard, Koje, Kyungnam, Korea, 656-710

**Technical Center, Union Steel Co., Ltd., Pusan, Korea, 608-705

(2000년 12월 18일 받음, 2001년 1월 9일 최종수정본 받음)

초 록 급냉응고법으로 제조한 비정질 $Zr_{62-x}Ni_xCu_{20}Al_8Ti_x$ ($x=3, 6, 9at\%$) 합금을 사용하여 열적, 기계적 성질을 조사하였다. 시효온도에 따른 결정화 거동은 Ti 3at%에서는 비정질 \rightarrow 비정질 + $Zr_2Al_3 + Zr + (Ni,Ti) \rightarrow Zr_2Cu + Al + (Ni,Ti)$ 의 결정화 거동을 나타내었으며, Ti 6at%에서는 비정질 \rightarrow 비정질 + Al $\rightarrow Al_2Ti + NiZr + CuTi$, Ti 9at%에서는 비정질 \rightarrow 비정질 + Zr + Al $\rightarrow Zr + Al_2Zr + AlTi_3 + CuTi$ 의 결정화 거동을 보였다. 시효온도가 증가할수록 비정질 모상에 석출상의 체적율 (V_f)이 증가하고 그에 따라 비커스 경도 (H_v) 값이 증가하였다. 파괴인장강도 (σ_t)는 V_f 의 증가에 따라 증가하다가 $Zr_{59}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_3$ 은 $V_f=38\%$ 에서 1219MPa의 최대값을 보이고, $Zr_{56}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_6$ 은 $V_f=2\%$ 에서 1203MPa의 최대값을 보이고, $Zr_{53}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_9$ 은 $V_f=5\%$ 에서 1350MPa의 최대값을 나타낸 후 그 이상의 V_f 에서는 급격히 감소하였다. σ_t 가 급격히 감소하는 V_f 와 연성 곡면에서 취성곡면으로 천이되는 V_f 가 일치하였다.

Abstract The thermal and mechanical properties of amorphous $Zr_{62-x}Ni_xCu_{20}Al_8Ti_x$ ($x=3, 6, 9at\%$) alloys were investigated. The crystallization process was confirmed as amorphous \rightarrow amorphous + $Zr_2Al_3 + Zr + (Ni,Ti) \rightarrow Zr_2Cu + Al + (Ni,Ti)$ for 3at%Ti, amorphous \rightarrow amorphous + Al $\rightarrow Al_2Ti + NiZr + CuTi$ for 6at%Ti and amorphous \rightarrow amorphous + Zr + Al $\rightarrow Zr + Al_2Zr + AlTi_3 + CuTi$ for 9at%Ti. Vickers hardness (H_v) increased with increasing volume fraction (V_f) of precipitates for all concerned compositions. Tensile fracture strength (σ_t) showed a maximum value 1219MPa at $V_f=38\%$ for 3at%Ti, 1203MPa at $V_f=2\%$ for 6at%Ti and 1350MPa at $V_f=5\%$ for 9at%Ti. The σ_t was rapidly decreased after showing the maximum value. The V_f corresponding to rapidly decreased σ_t coincided with the V_f transited from ductile to brittle fracture surface.

Key words: undercooled liquid region, amorphous, crystallization process, tensile fracture strength, volume fraction of precipitate

1. 서 론

비정질 합금은 내식성이 우수하고 탄성적으로 매우 강해서 이론강도에 가까운 항복강도를 가지며 낮은 전기 및 열전도도, 높은 자기 투자율과 낮은 보자력, 그리고 음파진행의 매질로서 낮은 감쇄성등의 성질을 가지는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 장점을 가지는 반면 비정질을 제조하기 위해서는 금속재료가 가지고 있는 고유의 높은 핵생성 속도로 인해 높은 냉각속도가 필요하고, 따라서 제조된 시료의 두께는 수십 μm 정도로 제한될 수밖에 없다.

1990년대에 들어와서는 Ln-Al-TM^{1,2)}, Mg-Ln-TM^{3,4)}, Zr-Al-TM^{5,6)} (Ln=lanthanide metal, TM=transition metal)계와 같은 넓은 과냉각 액체영역을 갖는 다성분계 합금들이 발견되어 비정질 재료에 대한 연구가 활발히 수행

되고 있다. 더욱이 최근 비정질 모상에 나노사이즈의 결정 입자가 균일 분산 석출 할 경우 비정질 단상에 비해 더욱 개선된 기계적 특성을 얻을 수 있다는 사실이 보고^{7,8)}되면서, 많은 관심이 비정질과 나노사이즈의 석출상을 갖는 2상 혼합 합금에 집중되었고, 특히 fcc-Al 나노 결정 입자를 갖는 Al계^{9,10)}, bcc-Fe(Ni) + fcc-Ni(Fe)를 갖는 Fe-Ni계¹¹⁾, hcp-Mg을 갖는 Mg계¹²⁾, fcc-Ni을 갖는 Ni계¹³⁾ 비정질 합금 등이 비정질 단상에 비해 큰 인장강도의 개선을 보이고 있다.

본 연구는 이러한 점에 착안하여 결정화가 일어나기 전에 넓은 과냉각액체구역을 가지며, 비정질 형성능이 좋고 현재 공업적 활용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있는 Zr-Ni-Cu-Al계 합금에 Zr을 대신하여 Ti을 3at%, 6at%, 9at%으로 각각 치환 첨가하여 비정질 리본을 제조하고 제

조된 비정질 리본에 대하여 비정질 단상상태와 비정질상과 결정상의 혼합상태에서의 열적 성질과 시효처리 및 Ti첨가량에 따른 석출상의 생성과정, 결정상의 석출에 따른 파괴 인장강도(σ_f)와 경도(H_v) 등의 기계적 특성에 대해서 조사하였다.

2. 실험 방법

Zr, Ni, Cu, Al, Ti의 순금속(99.99%이상)을 초음파 세척후 목표조성으로 평량하여 챔버에 장입한 후 아르곤 분위기하에서 아크 용해하여 모합금을 제조하였다. 편석과 고온 산화를 최소화하기 위해 먼저 Getter를, 그 후 용고금속을 용해하는 방법으로 용고금속을 수 차례 뒤집어 용해하였다. 1회 용해량은 약 10g의 버튼형으로 제조하여 시료표면의 산화물을 제거한 후 작게 분쇄해서 단롤형 멜트스피닝 장치를 이용하여 비정질 리본을 제조하였다. 모합금을 적당한 크기로 분쇄한 것을 0.5mm 크기의 원형구멍을 뚫은 투명 석영관내에 장입하여 챔버내에 장착한다. 챔버내를 약 200kPa 정도의 고진공으로 한 후 다시 고순도 아르곤을 주입, 약 8kPa의 고순도 아르곤 분위기 중에서 고주파 유도 가열로 용해한다. 이 때 용융 금속은 표면장력에 의해 석영관내에 유지되고 있다가 합금이 완전히 용해되면 석영관과의 반응이 일어나기 전에 석영관을 속히 강하하여 정점에 도달함과 동시에 석영관내에 약 20kPa의 아르곤가스를 주입하므로써, 용탕은 고속회전하고 있는 Cu 롤 표면에 분사된다. 분사된 용탕은 롤 표면과 접촉하여 급냉응고된 박판의 리본상으로 제조된다. 이때 롤의 회전속도는 44m/s, 롤과 석영관과의 간격은 0.5mm로 하였고, 제조된 리본의 두께는 27~34 μ m, 폭이 1.24~2.00mm였다.

제조된 비정질 리본에 대하여 비정질상의 결정화온도 T_x, 유리전이 온도 T_g 및 결정화시의 발열량을 조사하기 위하여 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry; DSC)를 이용하여 0.67K/s의 승온속도로 상온에서 823 K 까지 승온시켜 비열변화를 측정하였다. 측정된 값을 바탕으로 적외선 가열방식 로(IR furnace)를 이용하여 고순도 아르곤 분위기 하에서 비정질 리본을 알루미늄 호일로 밀봉하여 승온속도 0.67K/s, 온도 범위(T_a) 631~833K, 시효 시간(t_a) 90s의 조건으로 열처리하였다. 이 적외선 가열방식은 급속 가열과 급냉이 용이해 비정질 시료의 단시간 열처리에 적합하다.

급냉응고재의 비정질상 확인과 열처리 후의 석출상 분석을 위해 X선회절 시험을 하였다. X선회절 시험은 Cu target ($\lambda=1.5405\text{\AA}$, K α 선), scan speed 2°/min, 2 θ 가 25~80°의 범위, 인가전압 30kV, 전류 40mA의 조건으로 행하였다.

인장시험은 인스트론형 시험기를 이용하여 표점거리 10 mm, 스트레인 속도 8.3 $\times 10^{-4}$ s⁻¹로 하여 행하였다. 인장시험 후의 파단면 형상은 SEM을 이용하여 관찰하였다.

경도 시험은 마이크로 비커스 경도계를 이용하여 0.98N (100gf) 하중 하에서 시간인터발 10s로 하여 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열적성질

그림 1은 단롤형 멜트스피닝 장치로 급냉응고한 Zr_{62-x}Al₁₀Ni₂₀Cu₈Ti_x (X=3, 6, 9at%)합금의 XRD 패턴이다. 모든 조성의 시료들은 2 $\theta=37^\circ$ 근처에서 비정질 피크만을 나타내고 있으며, 결정상의 회절에 해당하는 어떠한 피크도 관찰되지 않았다.

그림 2는 melt-spun상태에서의 비정질 Zr_{62-x}Al₁₀Ni₂₀Cu₈Ti_x(x=3, 6, 9at%) 리본의 DSC곡선이다. 제조한 시료 모두 2개의 발열피크가 관찰되었고 Ti함량이 증가할

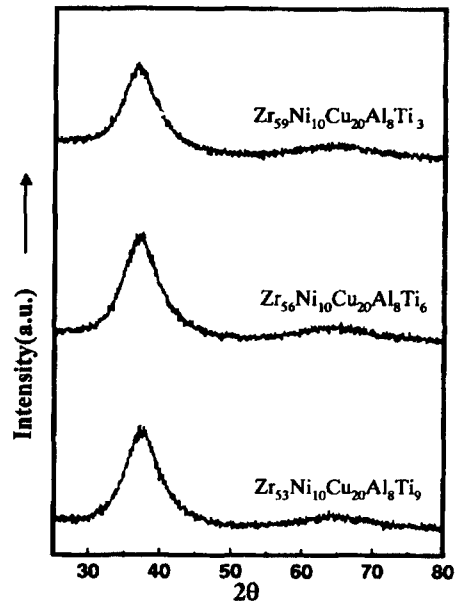


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of melt-spun Zr_{62-x}Al₁₀Ni₂₀Cu₈Ti_x (X=3, 6, 9at%) ribbons.

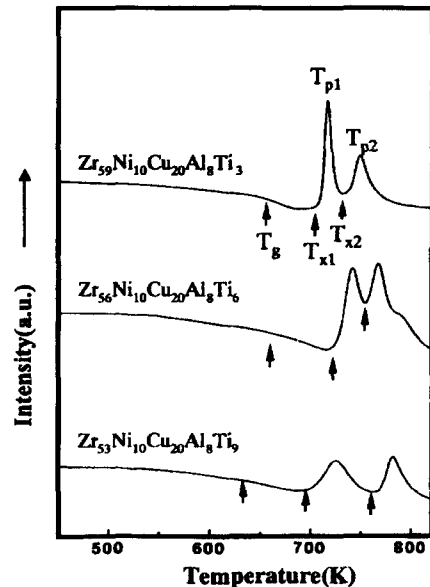


Fig. 2 DSC curves of melt-spun Zr_{62-x}Ni₁₀Cu₂₀Al₈Ti_x (x=3,6,9 at%) ribbons.

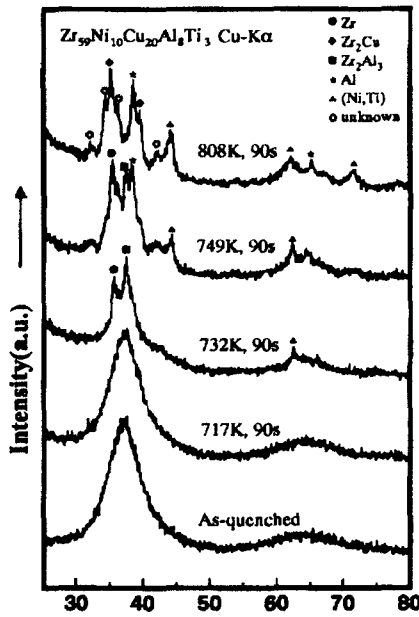


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of an amorphous $Zr_{59}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_3$ alloy aged at different conditions.

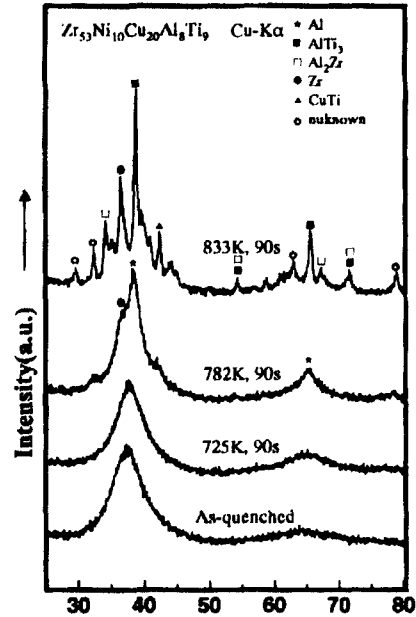


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of an amorphous $Zr_{53}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_9$ alloy aged at different conditions.

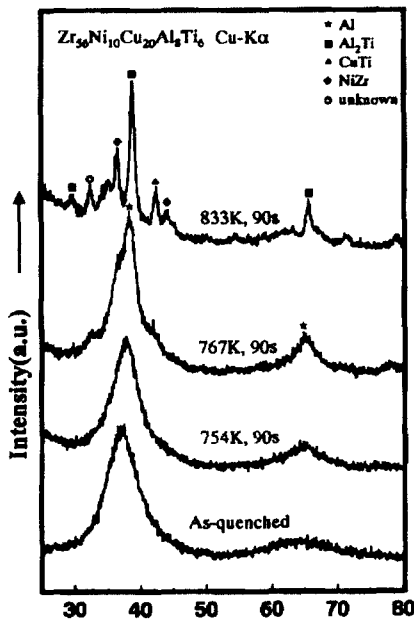


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of an amorphous $Zr_{56}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_6$ alloy aged at different conditions.

수록 첫 번째 피이크의 크기가 감소하였다. Ti함량이 가장 작은 $Zr_{59}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_3$ 의 경우 유리천이온도 (T_g)는 655K 이고 결정화온도 (T_x)는 707K, $Zr_{56}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_6$ 는 각각 661K와 721K, $Zr_{53}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_9$ 는 631K와 701K 이고 과냉각액체영역 (ΔT_c)는 52K, 60K, 70K로서 Ti함량이 증가할수록 ΔT_c 값이 증가하였고 이것은 비정질 단상상태에서 Ti함량이 증가할수록 열적안정성이 증가 한다는 것을 의미한다.

$Zr_{59}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_3$ 의 경우 2개의 발열 피이크가 655K, 707K에서 발견되는데, 그림 3의 X선 분석결과 첫 번째 피이크는 Zr_2Al_3 , Zr, (Ni,Ti) 상의 석출에 의한 발열 피이크

이고, 두 번째 피이크는 잔류 비정질상으로부터 Zr_2Cu , Al 상의 석출에 기인한 것으로 해석 되었는데 이것은 결정화가 비정질 \rightarrow 비정질 + Zr_2Al_3 + Zr + (Ni,Ti) \rightarrow Zr_2Cu + Al + (Ni,Ti)의 2단계로 일어남을 시사한다. $Zr_{56}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_6$ 의 경우 2개의 발열 피이크가 661K와 721K에서 발견되었고 그림 4의 X선 분석결과 결정화는 비정질 \rightarrow 비정질 + Al \rightarrow Al_2Ti + NiZr + CuTi의 2단계로 일어난다는 것을 알수 있으며 $Zr_{53}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_9$ 의 경우 발열 피이크는 631K와 701K에서 나타나고 그림 5의 X선 분석결과 결정화는 비정질 \rightarrow 비정질 + Zr + Al \rightarrow Zr + $AlZr$ + $AlTi_3$ + CuTi의 2단계로 일어난다는 것으로 분석되었다. 그리고 그림 3, 4, 5의 XRD 분석결과 Ti함량이 6at% 이상에서는 Ti함량의 증가에 의해서 3at%Ti에서는 석출되지 않았던 Al_2Ti , CuTi, $AlTi_3$ 와 같은 Ti화합물이 형성된다는 것을 확인할 수 있었다.

DSC 곡선의 발열피이크의 크기 변화를 이용하면 시료에 따라 비정질 모상에 생성되는 석출상의 체적률 (V_f)을 계산할 수 있다. 즉 비정질 단상상태가 결정화할 때 방출하는 총발열량에 대한 부분적으로 결정화된 비정질상이 가열중 방출하는 총발열량의 비율로부터 V_f 을 계산할 수 있으며 다음의 식과 같이 나타내어진다.

$$V_f = \frac{\Delta H_{T, Am} - \Delta H_{T, PAm}}{\Delta H_{T, Am}} \quad (1)$$

여기서, $\Delta H_{T, Am}$ 은 비정질상이 결정화할 때 방출하는 총 엔탈피, $\Delta H_{T, PAm}$ 은 부분적으로 결정상이 석출한 비정질상의 결정화 중 방출하는 총 엔탈피이다. 이와같은 방법으로 계산한 $Zr_{62-x}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_x$ ($x=3, 6, 9at\%$) 합금의 V_f 를 시료조건과 함께 표 1에 나타내었으며 $Zr_{59}Al_{10}Ni_{20}Cu_8$

Table. 1 Aging conditions and volume fraction(V_f) of precipitate in the melt-spun $Zr_{62-x}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_x$ ($x=3,6,9$ at%) alloys.

composition	aging conditions	V_f (%)
$Zr_{59}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_3$	655K, 90s	8
	707K, 90s	35
	717K, 90s	37
	723K, 90s	38
	732K, 90s	4
	749K, 90s	79
$Zr_{56}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_6$	661K, 90s	1
	721K, 90s	2
	733K, 90s	4
	741K, 90s	6
	754K, 90s	36
	767K, 90s	62
$Zr_{53}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_9$	631K, 90s	5
	701K, 90s	8
	725K, 90s	13
	762K, 90s	41
	782K, 90s	73

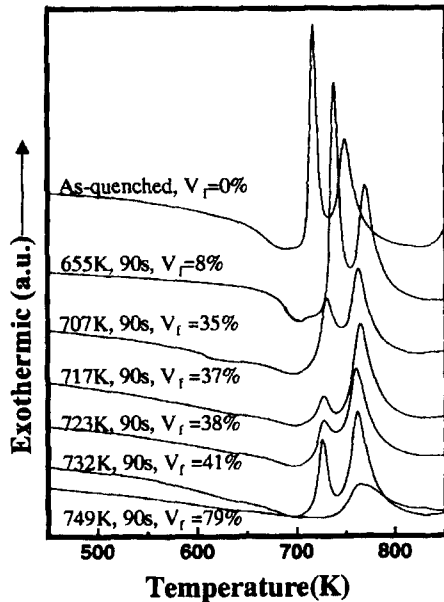


Fig. 6 DSC curves of melt-spun $Zr_{59}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_3$ ribbons aged for 90s at several temperatures.

Ti_3 의 시효온도에 따른 V_f 의 변화를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 보면 시효온도가 증가할수록, V_f 가 증가하고, V_f 가 증가할수록 모든 조성에서 결정화개시온도(T_c)는 큰 변화가 없었으나 유리전이온도(T_g)는 조금씩 상승해서 결과적으로 과냉각 액체영역(ΔT_c)이 감소하였다. 이러한 결

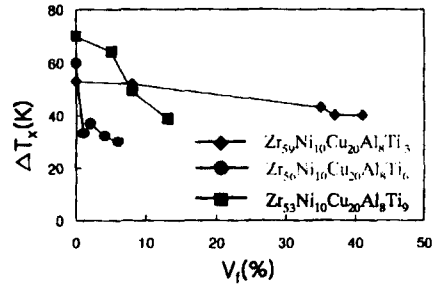


Fig. 7 Change of undercooled liquid region(ΔT_c) as a function of volume fraction(V_f) of precipitate in the melt-spun $Zr_{62-x}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_x$ ($x=3,6,9$ at%) alloys.

과는 실험에 사용한 비정질 재료의 열적안정성이 V_f 의 증가에 따라서 저하하고 있음을 나타낸다.

석출상의 체적을 V_f 에 따른 모든 조성에서의 리본재의 과냉각 액체영역(ΔT_c)를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 비정질 단상상태에서는 $Zr_{53}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_9$ 의 합금이 ΔT_c 가 제일 높은 값을 나타내어 가장 양호한 열적안정성을 나타내었고 모든 조성에서 열적 안정성은 V_f 이 증가할수록 감소하였으나 $Zr_{56}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_6$, $Zr_{53}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_9$ 합금은 ΔT_c 의 감소가 매우 크다는 것을 알 수 있다. 그러나 $Zr_{59}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_3$ 의 경우에는 시효온도 증가에 따른 ΔT_c 의 변화가 완만하게 감소하는 결과를 나타내었다. 이상의 결과로부터 시효온도 증가에 따른 열적안정성은 $Zr_{59}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_3$ 합금이 가장 양호함을 알 수 있다. 이와같이 Ti 6at% 이상 함유한 경우, Ti 3at%와는 달리 시효온도, 즉 V_f 가 증가함에 따라 ΔT_c 가 크게 감소한 것은 Ti 6at% 이상의 경우 그림 3, 4, 5의 XRD 분석결과에서 확인한 바와같이 시효처리에 의해서 Al_2Ti , $CuTi$, $AlTi_3$ 등의 Ti화합물이 석출되는데, 이들 석출물이 유리전이온도(T_g)를 상승시키는 역할을 하였기 때문이라고 생각된다.

3.2. 기계적 성질

비정질 $Zr_{62-x}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_x$ ($x=3, 6, 9$ at%) 합금의 시효온도에 따른 경도값(H_v)과 파괴인장강도값(σ_f)을 그림 8에 나타내었다. 모든 조성에서 시효온도가 상승할수록, 즉 V_f 값이 증가할수록 경도값이 증가되었다. $Zr_{59}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_3$ 에서는 비정질 단상상태($V_f=0\%$)의 경우 비커스 경도(H_v)가 358 H_v 에서 V_f 가 41%일 때 570 H_v 로 크게 증가하였다. $Zr_{56}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_6$ 는 V_f 가 0%일 때 486 H_v 에서 V_f 가 36%일 때 620 H_v 로 큰 증가를 나타내었다. $Zr_{53}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_9$ 경우 $V_f=0\%$ 일 때 465 H_v 에서 $V_f=41\%$ 일 때 610 H_v 로 증가하였다. 이와같이 시효온도, 즉 V_f 의 증가에 따라 경도값이 증가되는 것은 시효온도 증가에 따라 생성된 석출물이 압입에 대한 저항체 역할을 해서 경도값이 증가한 것으로 생각된다. 3가지 조성 모두에서 약 750K 이상의 온도에서는 제조된 시료의 두께에 비해 취약한 성질이 크게 나타나 경도 측정이 불가능하였다.

파괴인장강도값(σ_f)의 경우, 경도값과는 다른 경향성을 나타내었다. $Zr_{59}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_3$ 은 시효온도 723K, $V_f=38\%$ 에서 1219MPa의 가장 큰 값을 나타내었고 이후 조금

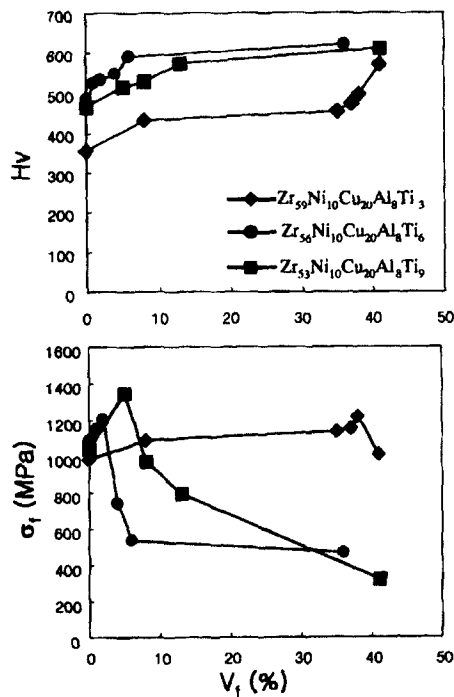


Fig. 8 Hardness(H_v) and tensile fracture strength(σ_t) as a function of volume fraction(V_t) of precipitate in the melt-spun Zr_{62-x}Ni₁₀Cu₂₀Al₈Ti_x (x=3,6,9 at%) alloys.

감소하다가 V_t=79% 이상에서는 재료가 너무 취약하여 실험이 불가능하였다. Zr₅₆Al₁₀Ni₂₀Cu₈Ti₆은 시효온도 721K, V_t=2% 상태에서 1203MPa의 가장 큰 파괴인장강도값을 나타내었고 이후 V_t가 증가할수록 파괴인장강도값이 감소하였다. Zr₅₃Al₁₀Ni₂₀Cu₈Ti₉은 시효온도 631K, V_t=5%에서 1350MPa의 가장 큰 값을 나타내었고 이후 파괴인장강도값이 감소하였다. Ti함량이 3at%일때는 V_t가 38%에서 가장 큰 값을 나타냈지만 6at%과 9at%의 경우 V_t가 5%이하에서 가장 큰 값을 나타냈다. 이러한 경향성을 가지는 이유는 시효처리시에 생성되는 최초의 화합물을 분석함으로써 설명할 수 있는데, Zr₅₉Al₁₀Ni₂₀Cu₈Ti₃에서는 -80kJ/mole의 큰 부(-)의 혼합열(ΔH)을 가지는 미세한 Zr₂Al₃상이 주로 생성되어서 V_t증가에 따른 σ_t값의 상승을 초래하였으나 Zr₅₆Al₁₀Ni₂₀Cu₈Ti₆와 Zr₅₃Al₁₀Ni₂₀Cu₈Ti₉에서는 주로 미세한 Al단상이 미세 분산 석출하여 V_t증가에 따라서 어느정도 σ_t값의 증가를 가져왔으나 특정 V_t값 이상에서는 Al상의 성장으로 인하여 이 Al상이나 모상과의 경계면이 균열 발생사이트가 됨으로써 파괴인장강도 값이 감소한 것으로 생각된다. 모든 조성에서 경도측정시와 마찬가지로 특정한 시효온도(3%Ti의 경우 732K, 6%Ti의 경우 754K, 9%Ti의 경우 782K) 이상에서는 인장시험이 불가능할 정도로 취약하였다.

인장 파단후의 형상을 SEM으로 관찰한 결과를 그림 9,

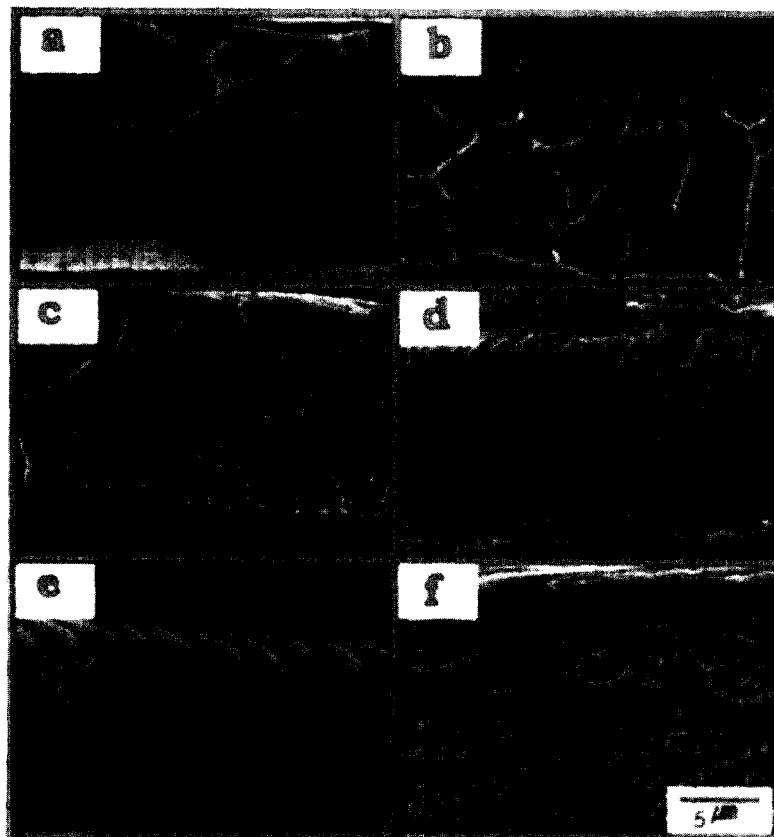


Fig. 9 Fractography of an amorphous Zr₅₉Ni₁₀Cu₂₀Al₈Ti₃ ribbon with volume fraction(V_t) of precipitate of (a) 0%, (b) 8%, (c) 35%, (d) 37%, (e) 38%, (f) 41%.

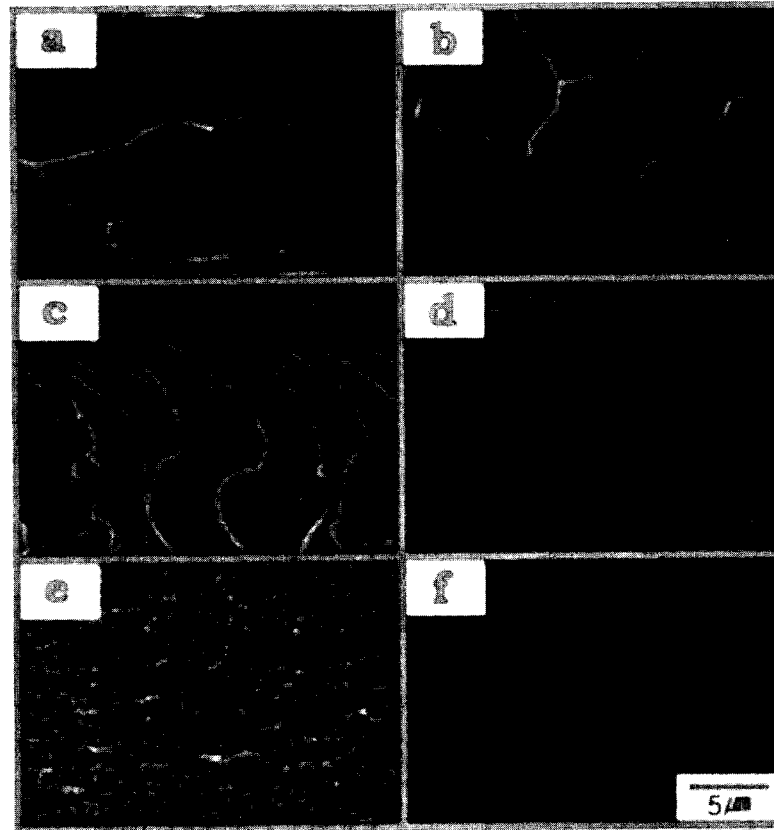


Fig. 10 Fractography of an amorphous $Zr_{56}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_6$ ribbon with volume fraction(V_f) of precipitate of (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 4%, (e) 6%, (f) 62%.

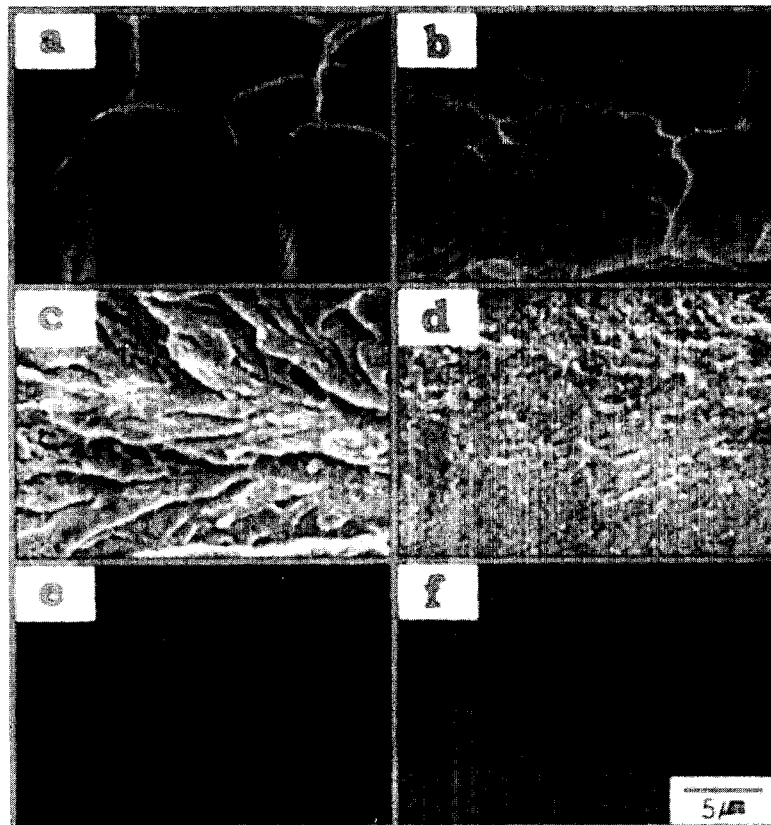


Fig. 11 Fractography of an amorphous $Zr_{53}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_9$ ribbon with volume fraction(V_f) of precipitate of (a) 0%, (b) 5%, (c) 8%, (d) 13%, (e) 41%, (f) 73%.

10, 11에 나타내었다. 모든 조성에서 비정질 단상 상태일때는 비정질에서 일반적으로 관찰되는 평활영역과 파단 최후의 불균일 변형(단열적 온도상승)에 의한 점성유동에 의해 발생하는 맥상영역으로 구성되어 있다. $Zr_{59}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_3$ 의 경우 V_f 가 8%일때는 파단면의 평활한 영역이 감소된 반면에 잘 발달된 맥상영역이 증가하여 점성유동의 경향이 강해졌음을 나타낸다. $V_f=35\%$ 에 이르러서는 더욱 이러한 경향을 나타내며 이와같은 점성유동의 증대는 균일하게 생성된 석출물이 비정질상의 전단변형에 대한 효과적인 저항체 역할을 함으로써 단열적인 온도상승에 기인한다⁹⁾고 생각된다. V_f 가 37%로 증가하면 파단면은 더욱 더 불규칙하게 되고, V_f 가 38%에 이르러서는 약간의 맥상영역과 더불어 조개껍질 모양이 혼재하는 파단면 형상으로 변화한다. 이것은 비정질 모상의 취성이 증가하고 있음을 나타낸다. V_f 가 41%로 증가하면 취성파단면만이 관찰된다. 따라서 V_f 가 38% 경계로 연성파면-취성파면 천이가 일어난다고 할 수 있다. $Zr_{56}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_6$ 의 경우 그림에서 보듯이 V_f 가 4%에서 취성파면으로 천이됨을 알 수 있고 $Zr_{53}Al_{10}Ni_{20}Cu_8Ti_9$ 는 V_f 가 8%에서 취성파면이 나타남을 알 수 있다. 따라서 각 조성의 연성파면에서 취성파면으로 천이되는 V_f 는 각각 38%, 2%, 5%를 지나서이며 이것은 파괴인장강도값이 급격히 감소하는 V_f 와 일치한다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Zr-Ni-Cu-Al계 합금에 Ti를 3at%, 6at%, 9at% 첨가하여 단틀형 액체급냉법에 의해 비정질 합금을 제조하여 시효 및 Ti첨가에 따른 열적·기계적 성질과 결정화 과정을 조사하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 비정질 단상 상태에서는 비정질 $Zr_{59}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_3$ 합금의 ΔT_x 는 52K, $Zr_{56}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_6$ 합금의 ΔT_x 는 60K, $Zr_{53}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_9$ 합금의 ΔT_x 는 70K로써 Ti함량이 증가할수록 열적안정성이 증가하였다.

2) 비정질 $Zr_{59}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_3$ 합금의 결정화는 비정질 → 비정질 + Zr_2Al_3 + Zr + (Ni,Ti) → Zr_2Cu + Al + (Ni, Ti)의 2단계로 일어나고, 비정질 $Zr_{56}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_6$ 합금의 결정화는 비정질 → 비정질 + Al → Al_2Ti + NiZr + CuTi의 2단계, 비정질 $Zr_{53}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_9$ 합금의 결정화는 비정질 → 비정질 + Zr + Al → Zr + Al_2Zr + $AlTi_3$ + CuTi의 2단계로 일어난다.

3) 시효처리시 모든 조성에서 결정화 개시온도(T_c)의 값은 큰 변화가 없었으나 유리천이온도(T_g)는 시효온도가 증가할수록 상승하여 결과적으로 과냉각액체영역(ΔT_c)를 감소시킴으로서 열적 안정성이 감소되었다.

4) 시효온도가 증가할수록 비정질 모상에 석출상의 체적

율(V_f)이 증가하고 그에따라 비커스 경도(H_v)값이 증가하였다.

5) 파괴인장강도(σ_f)값은 비정질 모상에 석출상의 체적율(V_f)의 증가에 따라 증가하다가 $Zr_{59}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_3$ 은 $V_f=38\%$ 에서 1219MPa의 최대값을 보이고 $Zr_{56}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_6$ 은 $V_f=2\%$ 에서 1203MPa의 최대값을 보이고 $Zr_{53}Ni_{10}Cu_{20}Al_8Ti_9$ 은 $V_f=5\%$ 에서 1350MPa의 최대값을 나타낸 후 그 이상의 V_f 에서는 급격히 감소하였다.

6) 파괴인장강도가 급격히 감소하는 V_f 와 연성파면에서 취성파면으로 천이되는 V_f 가 일치하였다.

감사의 글

본 연구는 1997년 한국학술진흥재단의 외국석학과의 공동연구(과제번호 : 1997-011-E00033)에 의하여 수행되었으며 연구비지원에 감사드립니다. 그리고 본 연구 수행중에 타계하신 김영환 교수님의 명복을 빕니다.

참 고 문 헌

1. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, **31**, 425 (1990).
2. A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, **34**, 351 (1993).
3. A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S.G. Kim and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, **32**, 609 (1991).
4. A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, **33**, 937 (1992).
5. A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, **34**, 1234 (1993).
6. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, **36**, 391 (1995).
7. T.K. Han, Ms. Thesis, Nat. Univ. of Pusan, Pusan (2000)
8. J.G. Wang, B.W. Choi and T.G. Nieh, J. Mater. Res., **15**, 798 (2000)
9. Y.H. Kim, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, **31**, 747 (1990).
10. A. Inoue, mater. Sci. Eng., **A179/A180** 57 (1994).
11. A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto, J. Mater. Sci., **18**, 153 (1983).
12. S. G. Kim, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, **32**, 875 (1991).
13. A. Inoue, T. Shibata and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, **33**, 487 (1992).