

|||||||  
論 文  
|||||||

# 넓은 과냉각 액체영역을 가지는 Ni-Nb-Ti-Zr 계 비정질 합금의 제조

김성규†

## Fabrication of Ni-Nb-Ti-Zr Amorphous Alloys with Wide Supercooled Liquid Region

Sung Gyo Kim†

### Abstract

Ni-Nb-Ti-Zr amorphous alloys were manufactured using melt-spinning methods. Amorphous formability, the supercooled liquid region before crystallization and mechanical properties were examined. The value of the reduced glass transition temperature and the supercooled liquid region of Ni<sub>62</sub>Nb<sub>10</sub>Ti<sub>13</sub>Zr<sub>15</sub> alloy were relatively high and were 0.612 and 76 K respectively. However, amorphous bulk alloy rod was not formed using the Cu-mold die casting. The mechanical properties were in the range of 800~900DPN of hardness and 2.5~2.8 GPa of tensile strength in the whole composition range.

(Received July 30, 2002)

**Keywords :** Ni-Nb-Ti-Zr amorphous alloy, Rapid solidification, Glass transition, Wide supercooled liquid region

### 1. 서 론

최근 Ln-Al-TM[1,2], Mg-Ln-TM[3,4], Zr-Al-TM [5,6], Hf-Al-TM[7], Ti-Zr-TM[8] 및 Zr-Ti-Be-TM[9] 등의 많은 합금계에서 결정화가 일어나기 전에 T<sub>g</sub>와 T<sub>x</sub>의 온도차( $\Delta T_x = T_x - T_g$ )로 정의되는 넓은 과냉각 액체영역을 가지고 있는 것이 발견되었고, 그 최대치는 127 K에 달하고 있다. 또한 이러한 넓은 과냉각 액체 영역이 나타난다는 것은 과냉각 액체가 결정화에 대하여 높은 저항을 가지고 있다는 것을 의미한다. 결과적으로 이와 같이 큰  $\Delta T_x$  값을 가지고 있는 비정질합금은 최대 두께가 약 20 mm에 달하는 비정질 벌크합금의 제조가 가능할 정도의 우수한 비정질 형성능을 가지고 있다. 그리고 이러한 합금들은 과냉각 액체에서 결정상 또는 비정질상으로의 변태를 실험적으로 측정 한 연속냉각변태곡선(C.C.T. Curve)으로부터 비정질 형성을 위한 임계냉각속도는 1 K/s에서 10<sup>2</sup> K/s 정도로 비교적 느린 냉각속도에서도 비정질상을 제조할 수 있음이 확인되었다.

일반적으로 비정질 합금을 구성하고 있는 원소들의 원자반경차가 클수록 비정질상이 높은 DRP구조(dense randomly packed structure)를 나타내기 때문에 우수한 비정질 형성능과 넓은 과냉각 액체 영역을 가진다[10]고 알려져 있다. 그러나 아주 작은 원자반경을 가지는 원소는 상대적으로 높은 확산계수를 가지고 있기 때문에 반드시 과냉각 액체 영역의 열적 안정성을 향상시키는 데에 유효한 것은 아니다. 따라서 금속-금속계 비정질합금에서는 비정질 형성능과 과냉각 액체 영역의 크기에 대한 원자반경차가 큰 금속원소의 첨가의 효과는 작다고 생각된다.

그러나 금속-금속계 비정질 합금에서 넓은 과냉각 액체 영역을 가지고 있으며, 우수한 비정질 형성능을 나타내는 합금계에 대한 연구는 Ti<sub>34</sub>Zr<sub>11</sub>Cu<sub>47</sub>Ni<sub>8</sub>[11]비정질 합금 등의 극소수에 불과한 실정이다.

따라서 본 논문에서는 금속-금속계 비정질 합금 중 비교적 높은 비정질 형성능을 가지고 있다고 알려져 있는 Ni-Nb계 합금에서 Nb을 용점강화 효과가 Nb보다 크다고 생각되는 Ti 또는 Zr으로 일부 치환하여 Ti

부경대학교(Pukyong National University)

†E-mail : amokim@pknu.ac.kr

및 Zr첨가량이 비정질 형성능과 과냉각 액체 영역의 크기,  $T_g$  및  $T_x$  등의 열적 성질 변화에 미치는 영향과 기계적 성질에 대하여 조사하였다.

### 2. 실험방법

고순도의 Ni과 Nb 및 스폰지상을 탈가스처리한 Ti과 Zr를 원하는 조성으로 혼합하여 고순도 아르곤분위기에서 아아크 용해하였고, 모합금의 편석을 제거하기 위하여 5~6회 뒤집어 재용융하여 Ni-Nb-Ti-Zr계 모합금을 제조하였다. 이 모합금을 적당한 크기로 분쇄한 것을 선단부에 직경이 약 0.4~0.6 mm의 구멍을 가진 투명 석영노즐에 장입하여 고주파 유도 용해한 후, 모합금의 용점보다 약 100°C 정도 높은 온도에서 40 KPa의 아르곤 가스압으로 35 m/s의 선속도로 회전하는 직경 200 mm의 Cu롤에 용탕을 분사하여 두께가 약 20~30  $\mu$ m, 폭이 약 1.0~1.5 mm인 급속응고 리본재를 제조하였다.

급속응고된 리본재의 구조는 X선 회절기(XRD)로 조사하였다. X선 회절은 2°/min의 스캔속도로 2 $\theta$ 값이 20°에서 80° monocromated Cu-K $\alpha$  radiation을 사용하였다. 비정질 합금의 유리전이온도( $T_g$ )와 결정화개시온도( $T_x$ ) 등의 열적 성질은 시차주사열량분석기(DSC)를 이용하여 상온에서 1000 K까지 0.67 K/s의 가열속도로 측정하였고, 합금의 용점( $T_m$ )은 시차열분석기(DTA)를 이용하여 0.33 K/s의 가열속도로 측정하였다.

비정질 리본의 경도는 Micro Vickers경도시험기를 이용하여 하중 50 gf, 유지시간 20초의 조건으로 각각 12회 측정하여 최대치와 최소치를 버리고 평균하였고, 인장강도는 Instron형 인장시험기를 이용하여  $8.3 \times 10^{-4}$ 의 스트레인속도로 5회 측정하였다. 인장시험후 주사전자현미경(SEM)으로 파면을 관찰하였다. 이 후의 모든 조성은 원자%(at%)로 나타낸다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 Ni-Nb-Ti-Zr계 급속응고 리본재의 X선 회절 패턴이다. 모든 조성의 급속응고 리본에서 42° 근처의 diffuse halo를 제외하고는 결정질의 존재를 나타내는 피크가 관찰되지 않는 것으로부터 전형적인 비정질상임을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40-x</sub>Ti<sub>x</sub>계 급속응고 리본재의 DSC곡

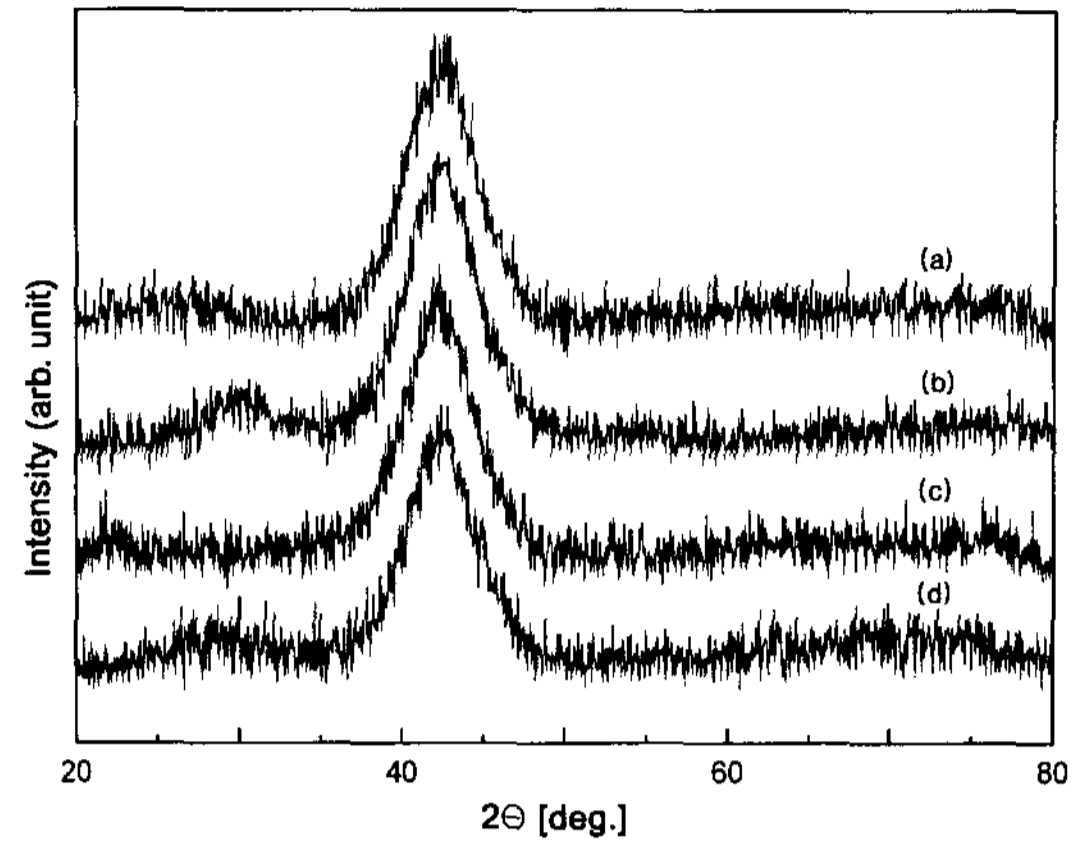


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the melt spun Ni-Nb-Ti-Zr alloy ribbons ; (a) Ni<sub>60</sub>Nb<sub>17.5</sub>Ti<sub>22.5</sub>, (b) Ni<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>, (c) Ni<sub>62</sub>Nb<sub>10</sub>Ti<sub>15</sub>Zr<sub>13</sub>, (d) Ni<sub>62</sub>Nb<sub>10</sub>Ti<sub>13</sub>Zr<sub>15</sub>

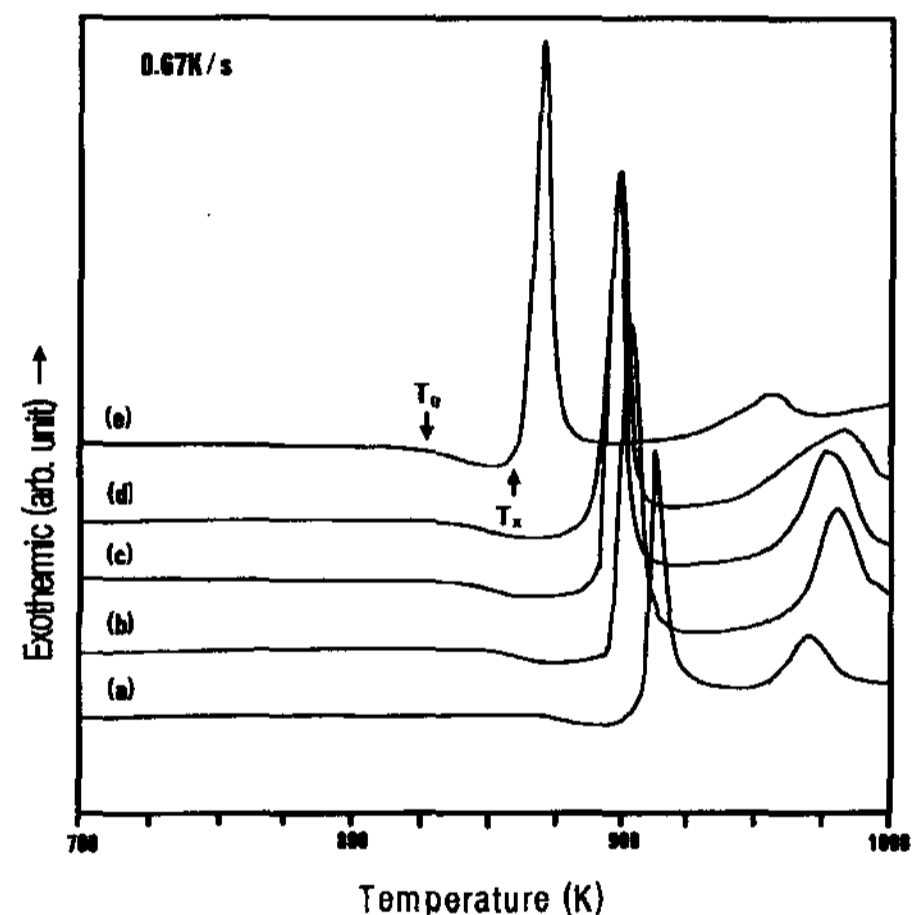


Fig. 2. DSC curves of the melt spun Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40-x</sub>Ti<sub>x</sub> alloy ribbons ; (a) x = 15, (b) x = 20, (c) x = 22.5, (d) x = 25, (e) x = 30.

선을 나타낸 것이다. 모든 조성의 비정질 합금에서 결정화 개시 전에 명확한 글래스 천이현상을 나타내고 있으며, 결정화는 2개의 발열반응으로 분리되어 있음을 알 수 있다. Ti량이 15%에서 30%까지 증가함에 따라 비정질 합금의  $T_g$ 는 869 K에서 826 K로 연속적으로 저하하고 있으며,  $T_x$ 는 907 K에서 866 K로 저하하였다. 또한 결정화 개시온도와 글래스 천이온도의 온도차로 나타내는 과냉각 액체 영역의 크기  $\Delta T_x (=T_x - T_g)$ 는 Ni<sub>60</sub>Nb<sub>25</sub>Ti<sub>15</sub>합금에서 38 K를 나타내었고, Ti량이 증가함에 따라  $\Delta T_x$ 도 증대하여 Ni<sub>60</sub>Nb<sub>17.5</sub>Ti<sub>22.5</sub>합금

에서 최대치인 53 K를 나타낸 후,  $Ni_{60}Nb_{10}Ti_{30}$  합금에서는 40 K로 감소하였다. 이  $\Delta T_x$ 의 크기는 비정질상의 결정화에 대한 저항으로 작용하기 때문에  $\Delta T_x$ 의 크기가 클수록 보다 안정된 비정질 구조를 가지고 있다고 생각할 수 있다.

Fig. 3은  $Ni_{60}Nb_{40-x}Zr_x$ 계 급속응고 리본재의 DSC곡선을 나타낸 것이다. Zr량이 15%에서 25%까지의 합금에서는 명확한 글래스 천이현상을 나타내고 있지만, Zr량이 30%가 되면 결정화 개시 전에 글래스 천이현상을 나타내지 않았다. Zr량이 15%에서 20%로 증가함에 따라  $T_x$ 는 899 K에서 896 K로 조금 저하하였지만, Zr량이 25%에서는 867 K로 급격하게 저하하였고 Zr량이 30%에서는 842 K로 저하하였다.  $T_g$ 의 변화는 Zr량이 15%에서 25%로 증가함에 따라 863 K에서 839 K로 저하하여 Zr량이 30%에서는  $T_g$ 를 나타내지 않았다.  $\Delta T_x$ 는  $Ni_{60}Nb_{25}Zr_{15}$  합금에서 36 K를 나타내었고  $Ni_{60}Nb_{20}Zr_{20}$  합금에서 최대치인 46 K를 나타낸 후,  $Ni_{60}Nb_{15}Zr_{25}$  합금에서는 38 K로 감소하였다.

Fig. 4는  $Ni_{62}Nb_{10}Ti_{28-x}Zr_x$ 계 4원 합금 급속응고 리본재의 DSC곡선을 나타낸 것이다. Zr량이 8%에서 15%까지 증가함에 따라 비정질 합금의  $T_x$ 는 891 K에서 904 K까지 서서히 높아지고 있지만, Zr량이 18%에서는 903 K으로 Zr량이 15%일 때와 거의 같은 값을 나타내고 있다. 반면에  $T_g$ 는 Zr량이 8%에서 18%까지 증가하여도 828 K 정도로 거의 일정한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

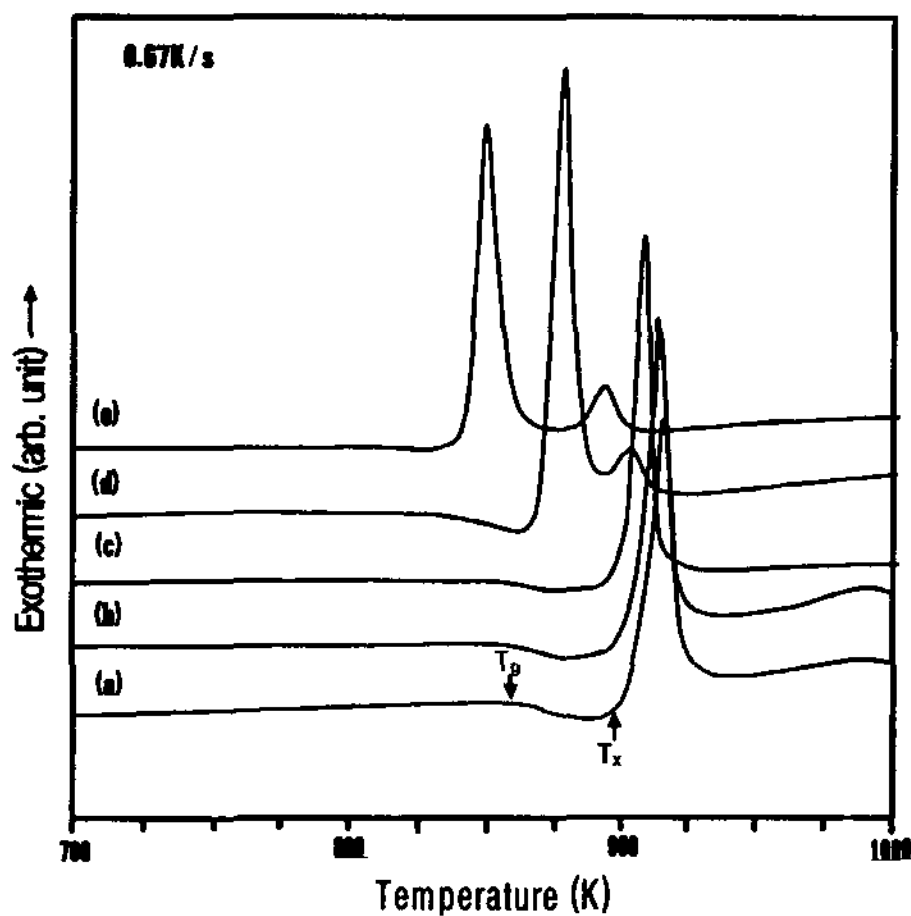


Fig. 3. DSC curves of the melt spun  $Ni_{60}Nb_{40-x}Zr_x$  alloy ribbons ; (a)  $x=15$ , (b)  $x=17.5$ , (c)  $x=20$ , (d)  $x=25$ , (e)  $x=30$ .

일반적으로 합금의 비정질 형성능(GFA:Glass Forming Ability)을 지배하는 인자로서  $\Delta T_x$ 의 크기와 함께 환산 글래스화 온도( $T_{rg} = T_g/T_m$ : Reduced Glass Transition Temperature)를 들 수 있다. 따라서 상기 합금들의 용점을 DTA로 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타낸다. 각 합금의 용점( $T_m$ )은  $Ni_{60}Nb_{17.5}Ti_{22.5}$  합금에서 1361 K,  $Ni_{60}Nb_{20}Zr_{20}$  합금에서 1419 K,  $Ni_{62}Nb_{10}Ti_{15}Zr_{13}$  합금에서 1349 K 및  $Ni_{62}Nb_{10}Ti_{13}Zr_{15}$  합금에서 1352 K이다.

Fig. 2~4 및 5로부터 계산된  $T_{rg}$ 값은  $Ni_{60}Nb_{17.5}Ti_{22.5}$  합금에서 0.618,  $Ni_{60}Nb_{20}Zr_{20}$  합금에서 0.599,

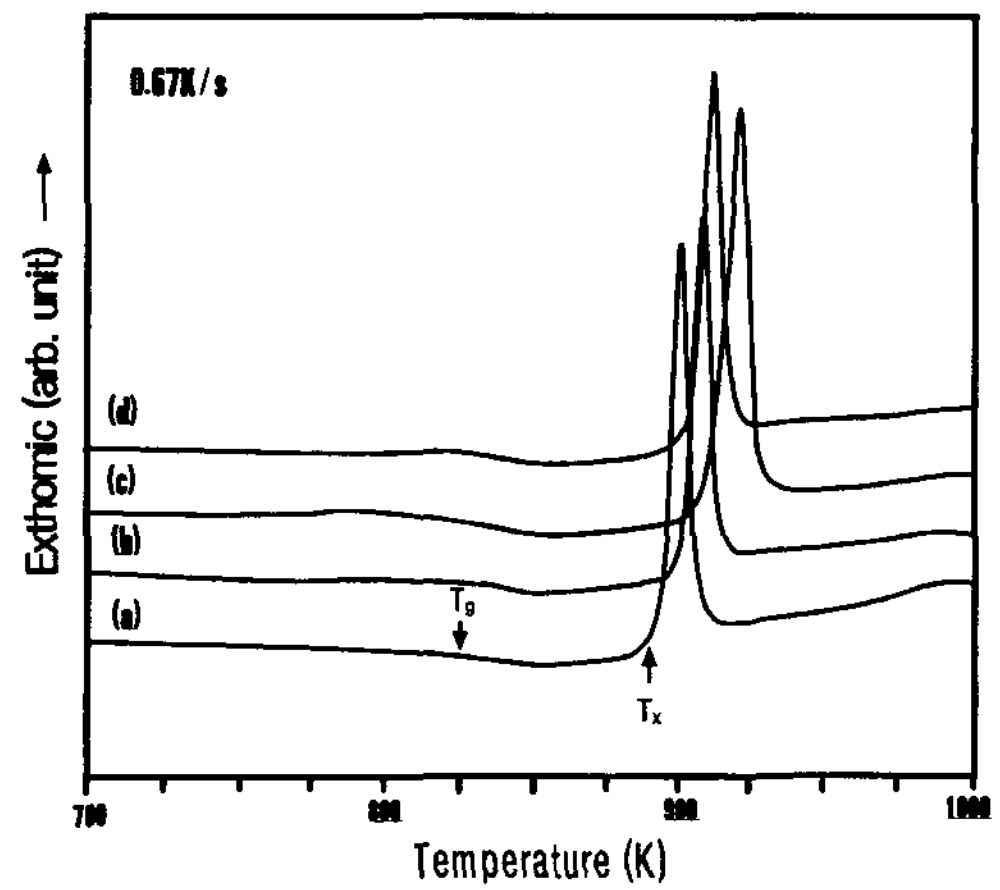


Fig. 4. DSC curves of the melt spun  $Ni_{60}Nb_{10}Ti_{28-x}Zr_x$  alloy ribbons ; (a)  $x=8$ , (b)  $x=13$ , (c)  $x=15$ , (d)  $x=18$ .

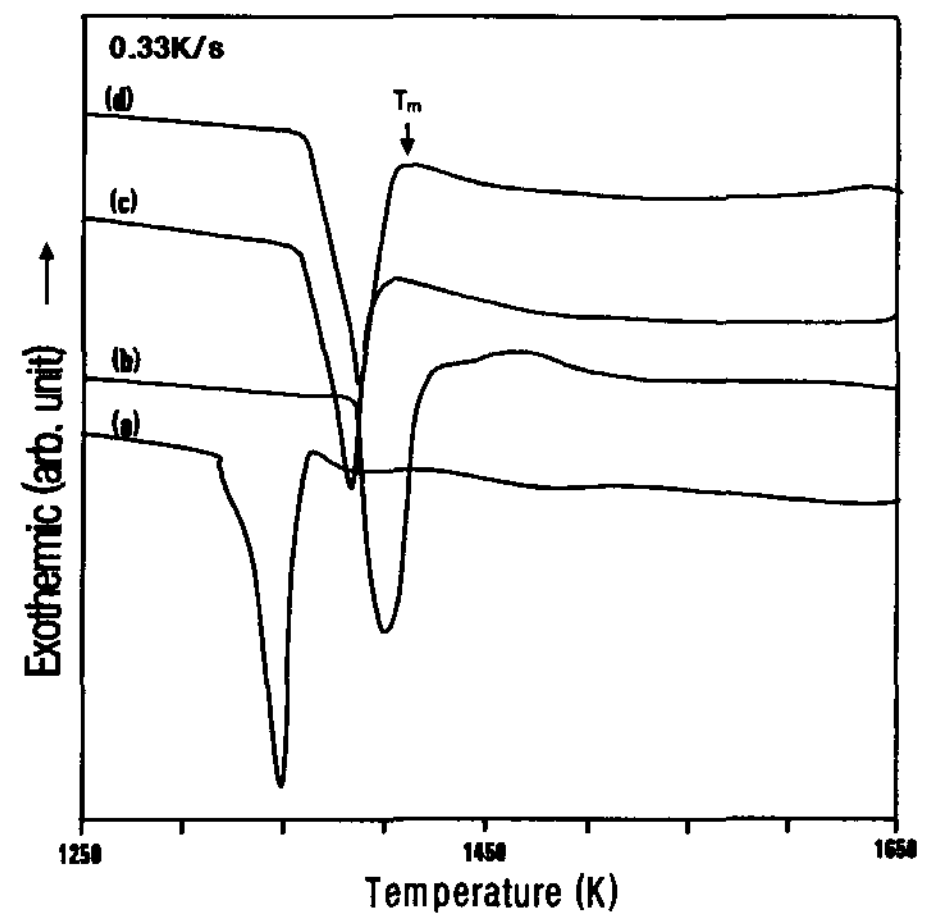


Fig. 5. DTA curves of the melt spun Ni-Nb-Ti-Zr alloy ribbons ; (a)  $Ni_{60}Nb_{17.5}Ti_{22.5}$ , (b)  $Ni_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ , (c)  $Ni_{62}Nb_{10}Ti_{15}Zr_{13}$ , (d)  $Ni_{62}Nb_{10}Ti_{13}Zr_{15}$

Ni<sub>62</sub>Nb<sub>10</sub>Ti<sub>15</sub>Zr<sub>13</sub> 합금에서 0.617 및 Ni<sub>62</sub>Nb<sub>10</sub>Ti<sub>13</sub>Zr<sub>15</sub> 합금에서 0.612의 값으로 대부분 0.6 이상임을 알 수 있다. 그리고 ΔT<sub>x</sub>는 Ni<sub>62</sub>Nb<sub>10</sub>Ti<sub>13</sub>Zr<sub>15</sub> 합금에서 최대치인 76 K을 나타내었다. 이것은 금속-금속계 비정질 합금 중에서 가장 우수한 비정질 형성능을 가지고 있다고 알려져 있는 Ti<sub>34</sub>Zr<sub>11</sub>Cu<sub>47</sub>Ni<sub>8</sub> 합금의 ΔT<sub>x</sub> = 46 K, T<sub>rg</sub> = 0.578에 비해 월등히 높은 값으로, 이 합금계에서도 비정질 벌크합금이 제조될 수 있는 가능성이 상당히 높다고 생각되어 Cu-mold로 금형주조한 결과 비정질 벌크합금은 제조되지 않았다. 그 이유는 이 합금계의 융점이 Ti<sub>34</sub>Zr<sub>11</sub>Cu<sub>47</sub>Ni<sub>8</sub> 합금(T<sub>g</sub> = 671 K, T<sub>m</sub> = 1160 K, T<sub>rg</sub> = 0.578)에 비해 상당히 높고 T<sub>m</sub>과 T<sub>g</sub>의 온도차가 지나치게 커서 T<sub>m</sub>에서 T<sub>g</sub>까지 냉각되는 시간이 상대적으로 길어지기 때문이라고 생각된다.

Table 1은 Ni-Nb-Ti-Zr계 비정질 합금의 T<sub>g</sub>, T<sub>x</sub>, ΔT<sub>x</sub>, T<sub>m</sub> 및 Trg값을 정리하여 나타낸 것이다. Ni-Nb-Ti(또는 Zr)의 3원계 합금에서는 Ti 또는 Zr량이 증가함에 따라 T<sub>x</sub>는 낮아지고 있으며, Ni-Nb-Ti-Zr의 4원계 합금에서는 Zr량이 증가함에 따라 Tx는 높아지고 있음을 알 수 있다. 이것은 3원계 합금의 경우 Ti와 Zr은 Nb을 치환한 것으로 Ti와 Zr의 융점이 Nb보다 낮으며, 4원계 합금의 경우의 Zr은 Ti을 Zr으로 치환한 것으로 Zr의 융점이 Ti보다 높기 때문이라고 생각된다.

Table 2는 Ni-Nb-Ti-Zr계 비정질 합금의 경도와 인장강도를 정리하여 나타낸 것이다. 경도는 모든 조성의 합금에서 800~900 DPN의 값을 나타내고 있으며, 인장강도는 2.5~2.8 GPa의 값으로 지금까지 제조된 비

정질 합금 중에서 Fe계 비정질 합금을 제외하고는 가장 높은 값을 알 수 있다. 그리고 Ti 또는 Zr량에 따른 경도 및 인장강도의 조성의존성은 확인할 수 없었다.

Fig. 6은 Ni<sub>60</sub>Nb<sub>10</sub>Ti<sub>13</sub>Zr<sub>15</sub>비정질 합금에서 인장시험 후의 파단면조직으로 비정질 합금 특유의 평활파면과 맥상파면이 나타나고 있으며, 파면중 평활파면은 슬립 변형에 의한 것이고 맥상파면은 불안정 파괴된 부분으로 급격한 슬립변형이기 때문에 단열에 의해 국부적으로 온도가 상승하여 점성유동적인 변형에 의한 것이라고 생각된다. 파면중 화살표로 표시한 부분이 전형적인 점성유동에 의한 파면의 증거라고 보여진다.

Table 2. Micro hardness and tensile strength for Ni-Nb-Ti-Zr amorphous alloys.

Alloy	Hv(DPN)	sf(MPa)
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>25</sub> Ti <sub>15</sub>	825	2500
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>20</sub> Ti <sub>20</sub>	840	2610
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>17.5</sub> Ti <sub>22.5</sub>	860	2730
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>15</sub> Ti <sub>25</sub>	850	2670
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>25</sub> Zr <sub>15</sub>	870	2800
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub>	865	2780
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>15</sub> Zr <sub>25</sub>	870	2830
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>10</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sup>8</sup>	840	2650
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>10</sub> Ti <sub>15</sub> Zr <sub>13</sub>	875	2900
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>10</sub> Ti <sub>13</sub> Zr <sub>15</sub>	875	2850
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>10</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>18</sub>	860	2700

Table 1. Glass transition temperatures, crystallization temperatures, supercooled liquid region, melting temperatures and reduced glass transition temperatures for Ni-Nb-Ti-Zr amorphous alloys

Alloy	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>x</sub> (K)	ΔT <sub>x</sub> (K)	T <sub>m</sub> (K)	T <sub>rg</sub>
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>25</sub> Ti <sub>15</sub>	869	904	35		
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>20</sub> Ti <sub>20</sub>	850	895	45		
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>17.5</sub> Ti <sub>22.5</sub>	841	891	50	1361	0.618
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>15</sub> Ti <sub>25</sub>	840	887	47		
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>25</sub> Zr <sub>15</sub>	863	899	36		
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub>	850	896	46	1419	0.599
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>15</sub> Zr <sub>25</sub>	839	867	28		
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>10</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>8</sub>	828	891	63		
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>10</sub> Ti <sub>15</sub> Zr <sub>13</sub>	833	900	67	1349	0.617
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>10</sub> Ti <sub>13</sub> Zr <sub>15</sub>	828	904	76	1352	0.612
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>10</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>18</sub>	827	903	76		

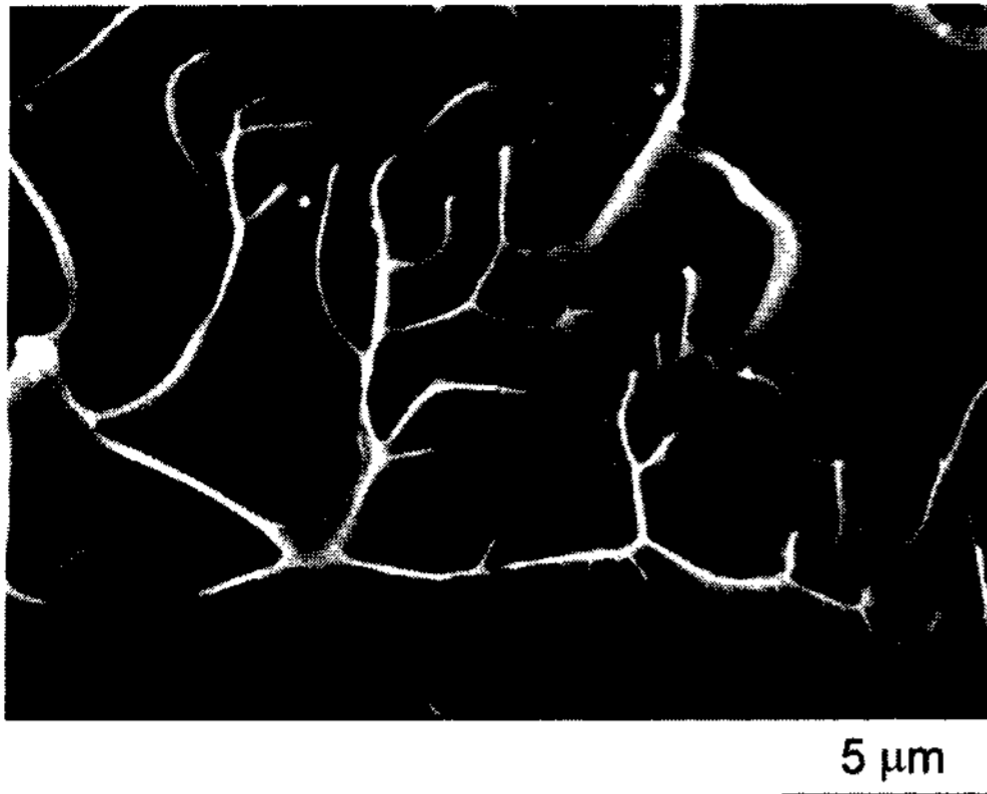


Fig. 6. Scanning electron micrograph of an amorphous  $Ni_{60}Nb_{10}Ti_{13}Zr_{15}$  alloy.

#### 4. 결 론

멜트 스피닝법에 의한 급속응고로 Ni-Nb-Ti-Zr계 비정질 합금을 제조하여 이들의 비정질 형성능과 과냉각 액체 영역의 크기 및 기계적 성질을 조사한 결과,  $Ni_{62}Nb_{10}Ti_{13}Zr_{15}$  합금의 환산 글래스화온도( $T_{rg}$ )와 과냉각 액체영역의 크기( $\Delta T_x$ )는 각각 0.612 및 76 K의 높은 값을 나타내었지만, Cu-mold에 의한 금형주조에서는 비정질 벌크합금이 제조되지 않았다. 그리고 이 계의 비정질 합금의 기계적 성질은 거의 모든 조성의 합금에서 800~900 DPN의 높은 경도와 2.5~2.8 GPa의 높은 인장강도를 가지고 있었다.

#### 참 고 문 헌

[1] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM,

"Al-La-Ni Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region", 30 (1989), 965-972.  
 [2] A. Inoue, H. Yamaguchi, T. Zhang and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, "Al-La-Cu Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region", 31 (1990), 104-109.  
 [3] S. G. Kim, A. Inoue and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, "High Mechanical Strengths of Mg-Ni-Y and Mg-Cu-Y Amorphous Alloys with Significant Supercooled Liquid Region", 31 (1990), 929-934.  
 [4] A. Inoue, M. Kohinata, K. Ohtera A. P. Tsai and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, "Mg-Ni-La Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region", 30 (1989), 378-381.  
 [5] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, "Zr-Al-Ni Amorphous Alloys with High Glass Transition Temperature and Significant Supercooled Liquid Region", 31 (1990), 177-183.  
 [6] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto : J. Non-Cryst. Solids, "Glass-forming ability of alloys", 156-158 (1993), 473-480.  
 [7] T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto : Mater. Lett., "The Effect of Atomic Size on the Stability of Supercooled Liquid for Amorphous (Ti, Zr, Hf)<sub>65</sub>Ni<sub>25</sub>Al<sub>10</sub> and (Ti, Zr, Hf)<sub>65</sub>Cu<sub>25</sub>Al<sub>10</sub> Alloys", 15 (1993), 379-382.  
 [8] A. Inoue, N. Nishiyama, K. Amiya, T. Zhang and T. Masumoto : Mater. Lett., "Ti-based Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region", 19(1994), 131-136.  
 [9] A. Peker and W. L. Johnson : Appl. Phys. Lett., "A highly processable metallic glass :  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ ", 63 (1993), 2342-2344.  
 [10] A. Inoue : Mater. Trans., JIM, "High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates", 36(1995), 866-875.  
 [11] X. H. Lin and W. L. Johnson : J. Appl. Phys., "Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses", 78 (1995), 6514-6519.