

논문

Cu-Zr-Ti-Ni-Pd 계 비정질 벌크합금의 형성과 성질

김성규† · 배차현\*

Cu-based Bulk Amorphous Alloys in the Cu-Zr-Ti-Ni-Pd System

Sung Gyoo Kim† and Cha Hurn Bae\*

Abstract

The new Cu-Zr-Ti-Ni-Pd amorphous alloy system has been introduced and manufactured using melt-spinning and Cu-mold die casting methods. Amorphous formability, the supercooled liquid region before crystallization and mechanical properties of the alloys were examined. The reduced glass transition temperature( $T_{rg} = T_g/T_m$ ) and the supercooled liquid region( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) of  $Cu_{49}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5Pd_6$  alloy were 0.620 and 57 K respectively.  $Cu_{49}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5Pd_6$  amorphous alloy was produced in the rod shape with 2mm diameter using the Cu-mold die casting. The hardness value of the amorphous bulk alloy was 432 DPN.

(Received October 20, 2002)

Key words : Cu-base Amorphous Bulk Alloy, Rapid Solidification, Glass Transition

1. 서 론

1960년 급속응고법에 의해 Au-Si계의 비정질 합금이 처음으로 만들어진 이래, 약 30년 동안 비정질 합금을 제조하기 위해서는 Pd계 및 Pt계를 제외한 모든 합금계에서 약  $10^5$  K/s 이상의 빠른 냉각속도를 필요로 하였기 때문에 제조된 비정질 합금의 형상은 두께가 약  $50 \mu m$  이하인 박판 또는 분말 및 직경이 약  $120 \mu m$  이하인 세선으로 제한되어 있었다. 이러한 재료형상의 제약이 비정질 합금의 보다 광범위한 분야에서의 실용화를 가로막는 요인이었다. 따라서 비정질 합금을 hot-press나 압출 등의 방법으로 벌크상으로 성형 가공하기 위한 시도가 1970년대 중반까지 연구되어 왔다.

그러나 박판 또는 세선에 필적할 만큼 우수한 기계적 성질 및 자기적 성질을 나타내는 벌크상의 비정질 합금을 제조하는 것이 어렵기 때문에 벌크상에서도 비정질상이 형성될 수 있는 우수한 비정질 형성능을 가지는 합금계의 탐색은 재료과학의 면에서 대단히 중요하며, 지금까지 수많은 연구가 진행되어 왔다. 1960년

이후 약 30년 동안 1 mm 이상의 두께를 가지며,  $T_x$  이하의 온도구간에서  $T_g$ 와  $\Delta T_x$ 를 나타내는 벌크상 비정질 합금이 형성되는 합금계는 Pd-Ni-P이나 Pt-Ni-P 등의 Pd계와 Pt계 합금이 알려져 있다. 이들 비정질 합금의 최대 크기는 직경이 약 3 mm이다. 이후 수많은 새로운 조성에서의 비정질 합금이 개발되어 왔음에도 불구하고 Pd계 또는 Pt계를 제외하고는 벌크상 비정질 합금이 발견되지 않았기 때문에 금속을 벌크상 비정질 합금으로 제조하는 것은 어렵다고 생각되어 왔다.

이와 같이 벌크상 비정질 합금에 관한 연구가 30여 년의 수많은 시행착오를 거듭하였지만, 1989년 이후 일본 동북대학의 이노우에 등은 Ln-Al-TM[1,2], Zr-Al-TM[3,4], Hf-Al-TM[5], Mg-Ln-TM[6,7], Ti-Zr-Al-TM[8](Ln = 희토류 금속, TM = 천이금속)계 합금에서 일련의 벌크상 비정질 합금을 발견하기에 이르렀고, 이후 1993년까지 발견된 다성분계 벌크상 비정질 합금의 특징으로부터 비정질 형성능이 우수한 합금을 얻기 위한 경험칙이 도출되어, 이 경험칙을 근거로 하여

부경대학교 생산가공학과(Department of Production & Joining Engineering, Pukyong National University)

\*부경대학교 재료공학과(Department of Material Engineering, Pukyong National University)

†E-mail : amokim@pknu.ac.kr

Pd-Ni-Cu-P계 합금[9]에서 72 mm의 직경을 가지는 대형 비정질 벌크합금의 제조에 성공하여 주목을 받고 있다.

한편 미국 캘리포니아 공과대학의 Johnson 등의 연구그룹에서도 Zr-Ti-Cu-Ni-Be[10], Ti-Zr-Cu-Ni[11], Zr-Nb-Cu-Ni-Al[12] 등의 합금계에서 벌크상 비정질 합금의 개발에 성공하였고, 이중 Zr-Ti-Cu-Ni-Be계 합금은 현재 LMT(Liquid Metal Technology)라는 회사에서 골프채 헤드, 휴대폰 케이스 등을 제조하여 시판하고 있다.

본 연구에서는 비교적 비정질 형성능이 우수하다고 알려져 있는 Cu-Zr계 합금의 비정질 형성능을 보다 향상시키기 위하여 Cu를 Ni로 치환하고 Zr을 Ti로 치환한 Cu-Zr-Ti-Ni계 비정질 합금의  $T_g$ ,  $T_x$  및  $\Delta T_x$  등의 열적 성질을 조사하였고, 이 중에서 가장 비정질 형성능이 우수하다고 생각되는  $Cu_{55}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5$  합금의 Cu를 Pd으로 0~8% 치환하여 Pd량이 비정질 형성능과 기계적 성질에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

고순도의 Cu, Ni, Pd 및 스폰지상을 탈가스처리한 Zr과 Ti를 원하는 조성으로 혼합하여 고순도 아르곤분위기에서 아아크 용해하였고, 모합금의 편석을 제거하기 위하여 5~6회 뒤집어 재용융하여 Cu-Zr-Ti-Ni-Pd계 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  $\mu\text{m}$ , 폭이 약 1.0~1.5 mm인 급속응고 리본재를 제조하였다. 비정질 벌크합금은 직경이 1~3 mm인 Cu-mold중에 150 KPa의 아르곤 분사압으로 용탕을 주입하여 봉상의 시료를 제조하였다.

급속응고된 리본재와 봉상시료의 구조는 X선 회절기(XRD)로 조사하였다. X선 회절은 2°/min의 스캔속도로 2 $\theta$ 값이 20°에서 80°구간에서 monochromated 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 0.49N, 유지시간 20초, 봉상시료는 하중 2.94N, 유지시간 20초의 조건으로 각각 12회 측정하여 최대치와 최소치를 버리고 평균하였다.

이 후의 모든 조성은 원자%(at%)로 나타낸다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은  $Cu_{60-x}Zr_{30}Ti_{10}Ni_x$ 계 급속응고 리본재의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 모든 조성의 급속응고 리본에서 42° 근처의 diffuse halo를 제외하고는 결정질의 존재를 나타내는 피크가 관찰되지 않는 것으로부터 전형적인 비정질상임을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는  $Cu_{60-x}Zr_{30}Ti_{10}Ni_x$ 계 급속응고 리본재의 DSC곡선을 나타낸 것으로 모든 조성의 합금에서 결정화 개시전에 명확한 글래스 천이 현상을 나타내고 있으며, 결정화는  $x = 10$  및 15%에서는 하나의 발열반응이,  $x = 5\%$ 에서는 3개의 발열반응으로 분리되어 있다. 한편, 비정질 합금의  $T_g$ 는  $x$ 가 5%에서 15%로 증가함에 따라 726 K에서 750 K로 증대하고 있으며,  $T_x$ 는 766 K에서 783 K로 증대하고 있다.

Fig. 3는 Ni량의 변화에 따른 환산 글래스화 온도( $T_{rg} = T_g/T_m$ )와 과냉각 액체영역의 크기( $\Delta T_x = T_x - T_g$ )의 변화를 나타낸 것이다.  $T_{rg}$ 값은 Ni량이 5%에서 약 0.62를 나타낸 후 Ni량이 증가함에 따라 0.60까지 감소하고 있으며,  $\Delta T_x$ 도 Ni량이 5%에서 최대치

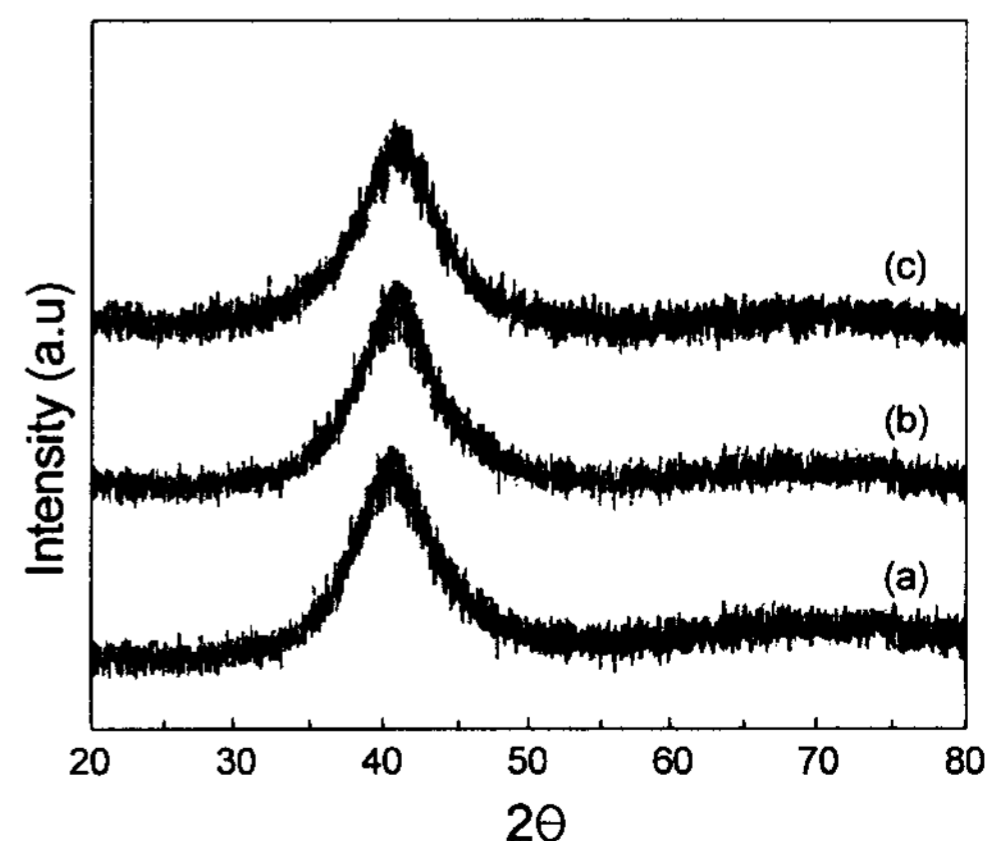


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of melt spun  $Cu_{60-x}Zr_{30}Ti_{10}Ni_x$  alloy ribbons. (a)  $x = 5$ , (b)  $x = 10$ , (c)  $x = 15$

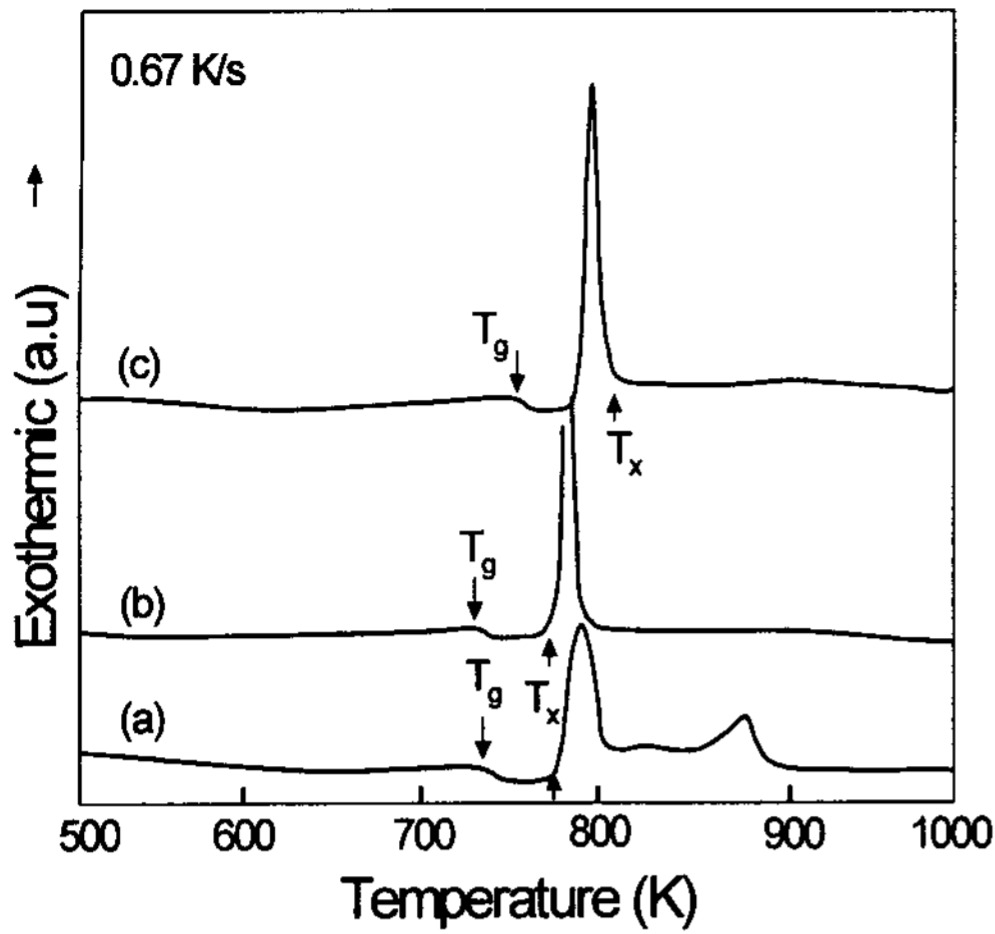


Fig. 2. DSC curves of melt spun  $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$  alloy ribbons. (a)  $x = 5$ , (b)  $x = 10$ , (c)  $x = 15$

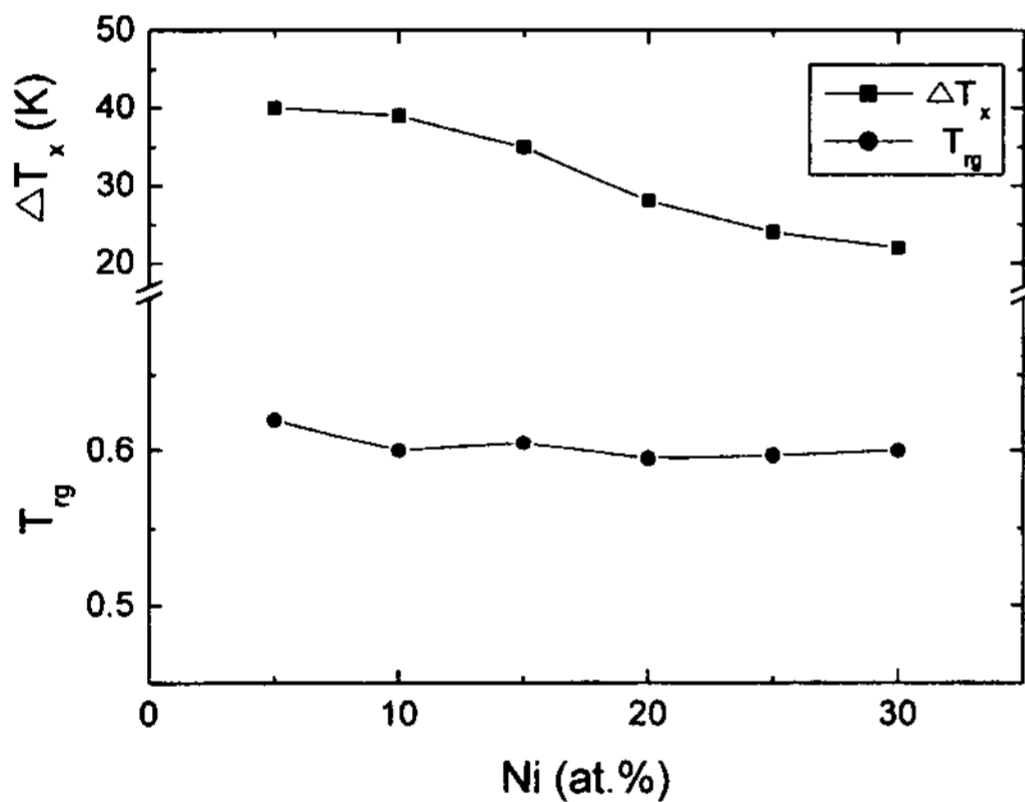


Fig. 3. Changes of  $T_{rg}$  and  $\Delta T_x$  with Ni content for melt spun  $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_x$  alloy ribbons.

인 40 K를 나타낸 후 Ni량이 증가함에 따라 21 K까지 완만하게 감소하고 있음을 알 수 있다.

일반적으로 비정질 형성능(GFA: Glass Forming Ability)을 지배하는 인자로서  $T_{rg}$ 와  $\Delta T_x$ 의 크기를 들 수 있으며, Fig. 3의 결과로부터  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5$  합금의  $T_{rg}$  및  $\Delta T_x$ 의 크기가 가장 큰 값을 가지고 있으므로 비정질 형성능이 가장 양호하다고 판단되기 때문에 보다 우수한 비정질 형성능을 가지는 합금을 개발하기 위하여 상기 합금의 Cu를 Pd으로 0~8% 치환하여 열적 성질 및 기계적 성질을 조사하였다.

Fig. 4는  $\text{Cu}_{55-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_x$ 계 급속응고 리본재의 X선 회절 패턴을 나타낸 것으로 Fig. 1과 같이 전형

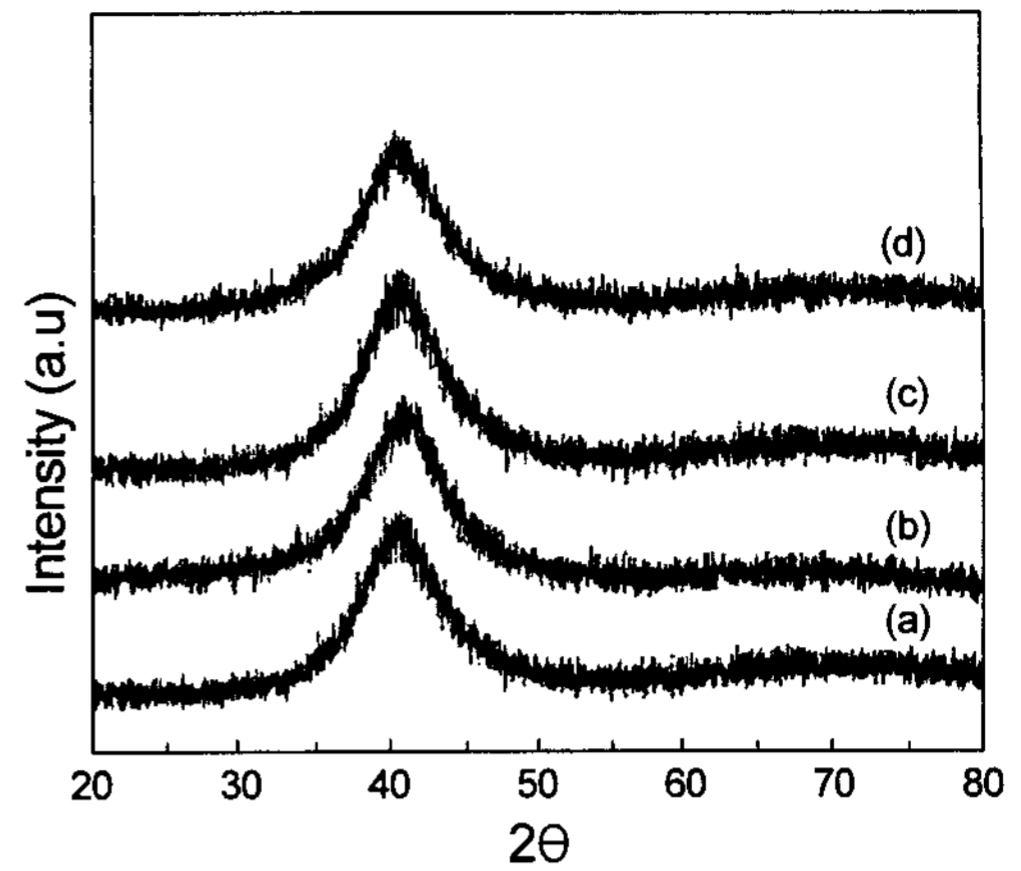


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of melt spun  $\text{Cu}_{55-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_y$  alloy ribbons. (a)  $y = 2$ , (b)  $y = 4$ , (c)  $y = 6$ , (d)  $y = 8$

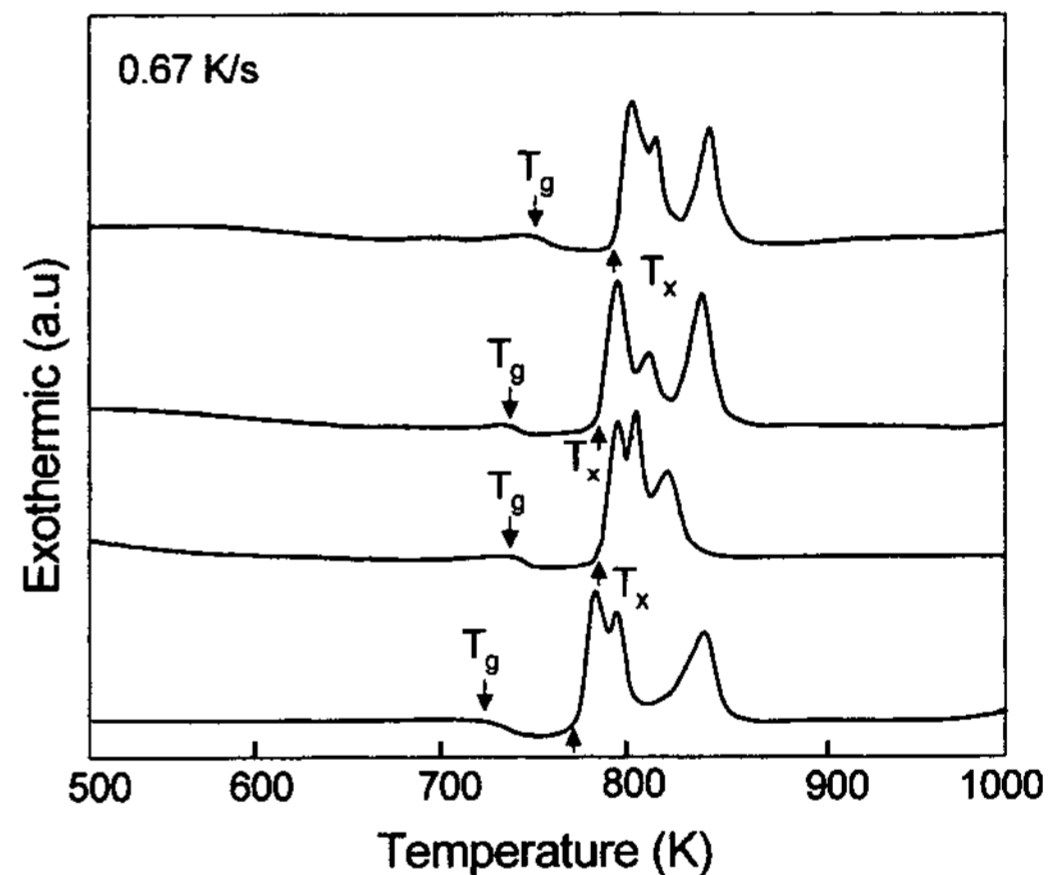


Fig. 5. DSC curves of melt spun  $\text{Cu}_{55-y}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_y$  alloy ribbons. (a)  $y = 2$ , (b)  $y = 4$ , (c)  $y = 6$ , (d)  $y = 8$

적인 비정질상임을 확인 할 수 있었다.

Fig. 5는  $\text{Cu}_{55-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_x$ 계 급속응고 리본재의 DSC곡선을 나타낸 것으로 모든 조성의 합금에서 결정화 개시 전에 명확한 글래스 천이현상을 나타내고 있으며, 결정화 또한 3개의 발열반응으로 이루어져 있음을 알 수 있다. Pd첨가량이 2%에서 8%까지 증가함에 따라 비정질 합금의  $T_g$ 는 Pd량이 6%까지는 726 K로 거의 변화가 없었으나, Pd량이 8%에서 740 K로 높아졌다. 한편  $T_x$ 는 Pd량이 2%에서 8%로 증가함에 따라 768 K에서 785 K로 높아지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 Pd량의 변화에 따른  $\text{Cu}_{55-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5\text{Pd}_x$ 계 비정질 합금의  $T_{rg}$  및  $\Delta T_x$ 의 변화를 나타낸 것이다.

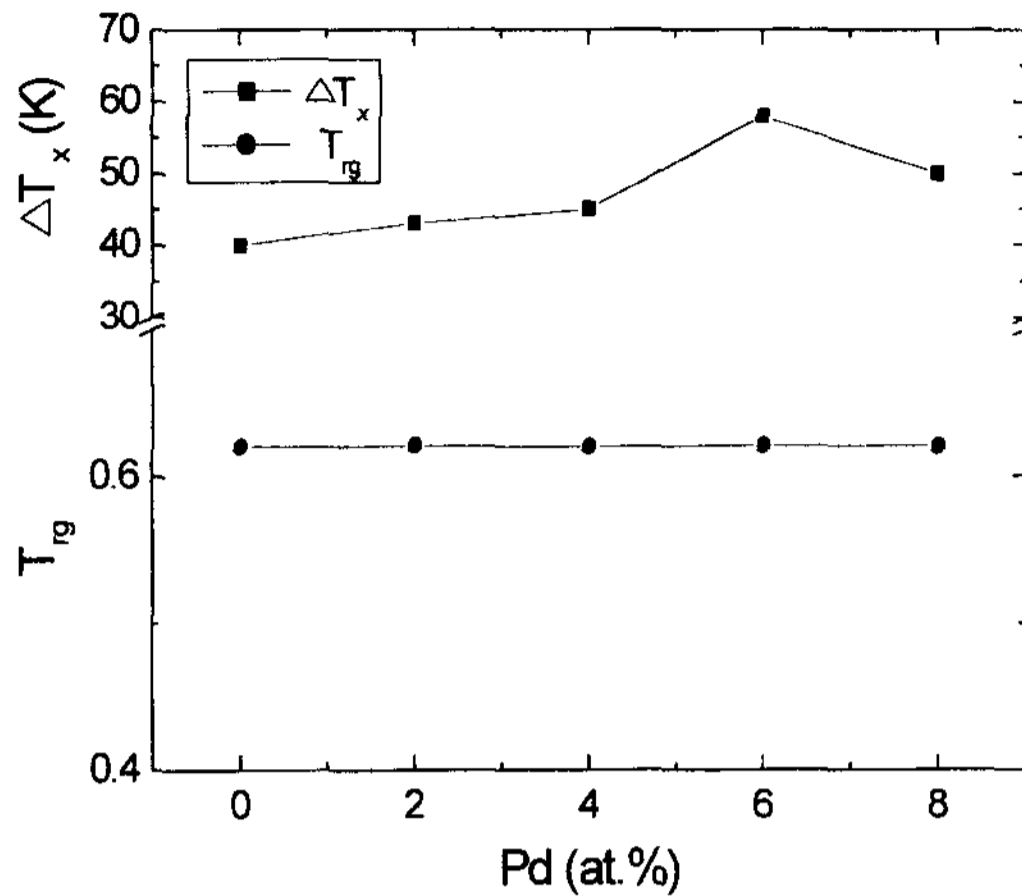


Fig. 6. Changes of  $T_{rg}$  and  $\Delta T_x$  with Pd content for melt spun  $Cu_{55-y}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5Pd_y$  alloy ribbons.

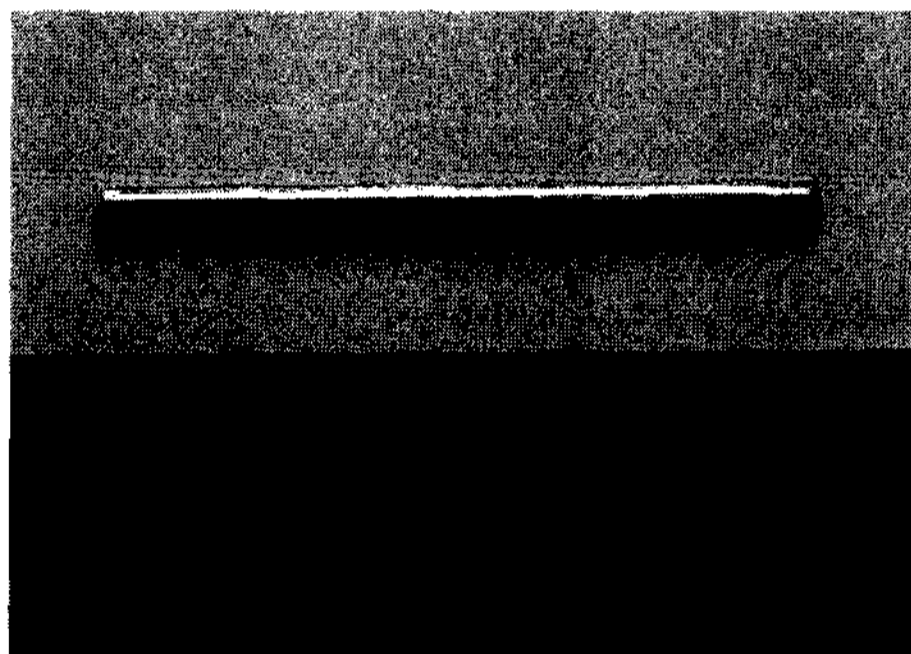


Fig. 7. External surface appearance of amorphous  $Cu_{40}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5Pd_6$  alloy.

$T_{rg}$ 는 Pd량의 변화에 관계없이 약 0.62로 일정한 값을 나타내고 있지만,  $\Delta T_x$ 는 Pd량이 2%에서 8%까지 증가함에 따라  $x = 2\%$ 에서 42 K를 나타낸 후 증대하여  $x = 6\%$ 에서 최대치 57 K를 나타낸 후,  $x = 8\%$ 에서 49 K로 감소하고 있음을 알 수 있다. 따라서 이 합금계 중에서 가장 비정질 형성능이 우수한 것은  $Cu_{49}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5Pd_6$  합금이라 판단된다.

Fig. 7은  $Cu_{40}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5Pd_6$  합금에서 길이 50 mm, 직경이 2 mm인 봉상시료의 외관 및 표면형상을 나타낸 것이다. 봉상시료는 매끈한 외관을 가지고 있으며 금속광택을 나타내고 있다. 시료의 외관에는 결정상의 석출에 기인하는 어떤 콘트라스트도 보이지 않으며, 봉상시료 표면부의 X선 회절 패턴에서도 어떠한 결정상의 존재를 나타내는 피크를 확인할 수 없었다.

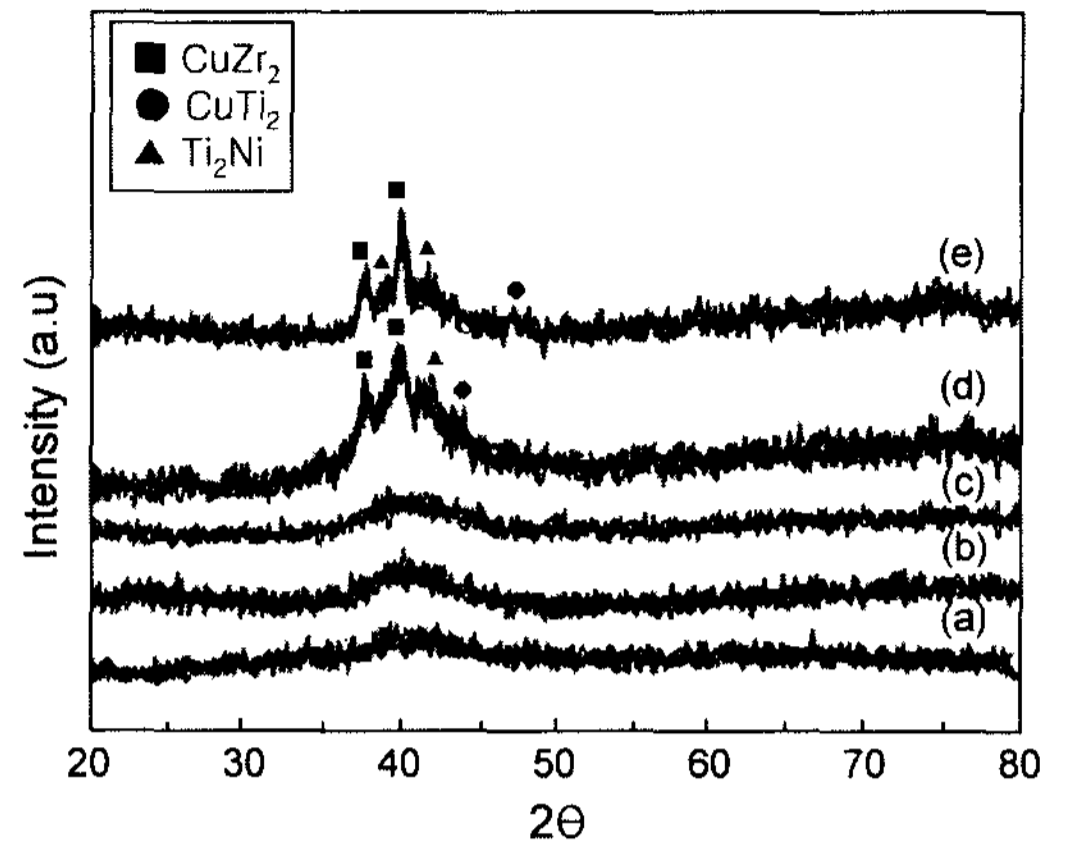


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of cast cylinder  $Cu_{55-y}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5Pd_y$  alloy. (a)  $y = 8$ , 1 mmφ, (b)  $y = 6$ , 1 mmφ, (c)  $y = 6$ , 2 mmφ, (d)  $y = 4$ , 1 mmφ, (e)  $y = 2$ , 1 mmφ

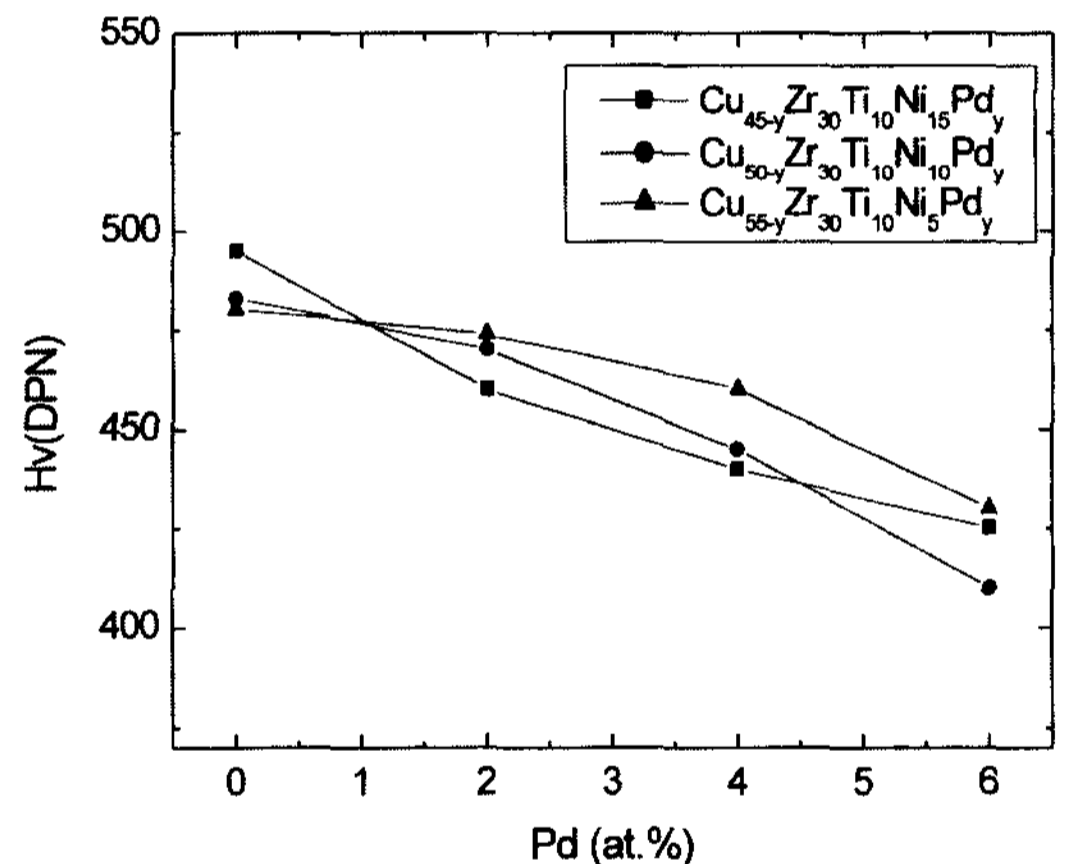


Fig. 9. Hardness values of melt spun  $Cu_{60-x-y}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5Pd_y$  alloy ribbons.

Fig. 8은 Cu-mold에 의한 금형주조법으로 제조한  $Cu_{55-x}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5Pd_x$ 계 봉상 시료 단면의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. Pd첨가량이 8%인 합금에서는 직경 1 mm, Pd첨가량이 6%에서는 직경 2 mm인 비정질 벌크합금이 제조되었지만, Pd첨가량이 4% 이하인 합금에서는 비정질 단상이 제조되지 않고 비정질 기지에  $CuZr_2$ ,  $CuTi_2$  및  $Ti_2Ni$ 의 결정상이 혼재되어 있음을 알 수 있다. 이것은 Fig. 6의 결과와도 잘 일치하고 있으며,  $T_{rg}$  및  $\Delta T_x$ 의 크기가 비정질 형성능을 지배하는 인자로서 아주 유효하다는 것을 암시한다.

Fig. 9는  $Cu_{55-x}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5Pd_x$ 계 비정질 합금에서 Ni

및 Pd량의 변화에 따른 경도 변화를 나타낸 것이다. Ni량의 변화와 관계없이 Pd량이 증가할수록 경도값은 직선적으로 감소하고 있으며, Ni량이 5%인 경우 Pd량이 0%에서 Hv = 473DPN이었으며 Pd량이 6%에서 Hv = 432DPN으로 감소하고 있다.

#### 4. 결 론

급속 응고법 및 Cu-mold금형주조법에 의해 Cu-Zr-Ti-Ni-Pd계 비정질 합금을 제조하여 이들의 비정질 형성능과 과냉각 액체영역의 크기 및 기계적 성질을 조사한 결과, Cu<sub>49</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Pd<sub>6</sub>합금의 환산 글래스화온도(Trg)와 과냉각 액체영역의 크기(ΔTx)는 각각 0.620 및 57 K이었으며, 이 합금에서는 Cu-mold에 의한 금형주조에 의해 직경 2mm의 봉상시료가 비정질 단상으로 제조되었다. 또한 이 합금은 경도 432DPN을 나타내었다.

#### 후 기

본 논문은 부경대학교 2001년도 부경학술지원사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 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] 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.  
 [4] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto : J. Non-Cryst. Solids, "Glass-forming ability of alloys", 156-158(1993), 473-480.  
 [5] 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.  
 [6] 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.  
 [7] 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.  
 [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] N. Nishiyama : Ph. D Dissertation of Tohoku University, Japan, "Formation and properties of Pd-based bulk metallic glass"(1997).  
 [10] A. Peker and W. L. Johnson : Appl. Phys. Lett., "A highly processable metallic glass : Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10.0</sub>Be<sub>22.5</sub>", 63(1993), 2342-2344.  
 [11] X. H. Lin and W. L. Johnson : J. Appl. Phys., "Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses", 78(1995), 6514-6519.  
 [12] X. H. Lin : Ph. D Dissertation of C. I. T., U. S. A., "Bulk glass formation and crystallization of Zr-Ti based alloys" (1997).