

|||||||
論 文
|||||||

Zr-Al-Cu-Ni 계 합금의 비정질형성능에 미치는 Pd 과 Ag 복합첨가의 영향

김미혜 · 이병우 * · 김성규 * · 배차현 * · 정해용 **

The Influence of (Pd+Ag) Additions on the Glass Forming Ability of Zr-Al-Cu-Ni based Alloys

Mi-Hye Kim, Byung-Woo Lee*, Sung-Gyu Kim*, Cha-Hurn Bae* and Hae-Yong Jeong**

Abstract

The influence of Pd and Ag additions on the thermal stability, the glass forming ability (GFA) and mechanical property of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x = 0 \sim 5at\%$) alloys obtained by melt spun and injection casting method have been investigated by using of X-ray diffraction, thermal analysis (DTA, DSC) and micro-Vickers hardness(Hv) testing. The thermal properties of melt-spun $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x = 0 \sim 5at\%$) alloys exhibit a supercooled liquid region(ΔT_x) exceeding 91 K before crystallization. The largest ΔT_x reaches as large as 126 K for the $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_5$ alloy. The reduced glass transition temperature, T_{rg} increased with increasing Ag content. The largest T_{rg} is obtained for the $Zr_{55}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}Ag_5$ alloy. The $Zr_{55}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}Ag_5$ bulk amorphous alloy rod with 3 mm in diameter was fabricated by injection casting. Hv increased with increasing Ag content and the largest value was obtained for the $Zr_{55}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}Ag_5$ bulk amorphous alloy.

Key words : Bulk amorphous alloy, Supercooled liquid region, Glass forming ability, Reduced glass transition temperature

(Received October 10, 2003 ; Accepted February 14, 2004)

1. 서 론

고체상태에서 액상과 같은 무질서한 원자구조를 장 범위에 걸쳐 갖는 비정질합금은 결정질 재료에 비해 강도, 내식성 및 연자기 특성 등 매우 우수한 성질을 많이 나타낸다[1,2]. 그러나 이러한 비정질합금의 우수한 특성에도 불구하고 그 응용범위가 제한적이다. 그 이유는 비정질상을 제조하기 위해서는 통상 $10^5 \sim 10^6$ K/s의 매우 높은 냉각속도가 필요하고, 이에 따른 공정상의 특성으로 인하여 제조되는 시료가 리본, 박막, 세션 및 분말 등의 형상과 또한 미소한 크기로 제한되기 때문이다. 이같은 비정질합금의 형상과 크기의 제한적인 단점을 극복하고자 하는 많은 연구[3,4]가 진행되어

1990년을 전후하여 깊은 공정(deep eutectic) 거동을 보이는 다성분계 합금에서 또한 10^2 K/s의 낮은 임계냉각속도에서도 비정질상의 형성이 La계, Mg계, Pd계, Zr계 등의 합금계[5-8]에서 발견되었다. 이에 따라 다양한 합금계에서 제조되는 시편의 형상과 크기에 대한 제한이 한층 작아졌다. 이러한 벌크형 비정질합금계 중에서 비교적 큰 비정질형성능(Glass Forming Ability, GFA)을 가지는 것으로 보고되고 있는 Zr계 합금[9-12]은 $1 \sim 10^2$ K/s의 낮은 임계냉각속도에서 비정질상의 형성이 가능하기 때문에 다양한 응용이 예상된다. 따라서 다양한 다원계 Zr계 합금에 대한 벌크형 비정질상의 형성을 조사하기 위하여 본 연구에서는 4원계 Zr-Al-Cu-Ni 합금에 제5, 6원소로 Pd과 Ag를 복합첨가하

부경대학교 신소재공학부 대학원(Grauate School, Division of Materials Sci. and Eng., Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea)

*부경대학교 신소재공학부(Division of Materials Sci. and Eng., Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea)

†E-mail : jeonghy@pknu.ac.kr

여 비정질 형성능과 그에 따른 기계적 성질(미소 정도)의 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 Zr(99.8%), Al(99.99%), Cu(99.9%), Ni(99.9%), Pd(99.9%) 및 Ag(99.9%) 등의 원소들은 가스와 불순물 그리고 편석의 영향을 최대한 줄이기 위해 고순도 아르곤가스 분위기하에서 여러 차례 아크 용해하였다. $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x = 0 \sim 5at\%$)의 화학조성으로 준비된 모합금을 단롤 멜트스피닝법을 이용하여 두께가 약 68~80 μm , 폭이 약 2.6 mm인 리본을 제조하였다. 또한 급속응고법으로 제조된 리본형태의 비정질화된 시료중 열적 안정성이 뛰어나다고 판단되는 시편조성인 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ 합금용탕을 Cu 제 주형내로 주입주조(Injection casting)하여 봉상시편을 제조하였다. 이들 시편들의 비정질화 거동을 살펴보기 위하여 X-선회절 분석(CuK α)을 가속전압과 전류는 각각 40 kV, 30 mA의 조건으로 하였다. 합금의 비정질형성능 평가 인자인 유리전이온도(T_g)와 결정화 온도(T_x)는 DSC(Perkin Elmer)를 이용하여 523K~823K의 온도범위에 걸쳐 질소가스 분위기하에서 0.67 K/s의 일정한 승온속도로 가열하여 측정하였고, 액상선온도(T_l) 및 고상선온도(T_s)의 측정은 673K~1673K의 온도범위에서 DTA(Perkin Elmer)를 이용하여 질소분위기하에서 0.17 K/s의 승온 속도로 측정하였다. 한편 합금의 경도값은 미소경도기(Matsuzawa, MXT- $\alpha 7$)를 이용하여 10회 이상 측정하여, 최대, 최소값을 제외한 산술평균값을 경도값으로 결정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 멜트스피닝법에 의한 비정질상의 형성

Fig. 1은 단롤형 멜트스피닝법에 의해 제조된 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x = 0 \sim 5at\%$) 합금의 비정질상의 형성 유,무를 확인하기 위하여 X선 회절을 실시한 결과이다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 각각의 조성 모두 $2\theta = 38^\circ$ 부근에서 전형적인 비정질상의 회절패턴이 나타남으로써 Pd+Ag의 복합첨가가 비정질상 형성에 그다지 영향을 미치지 않은 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x = 0 \sim 5at\%$) 합금의 열적 특성을 알아보기 위해 DSC분석한 결과를

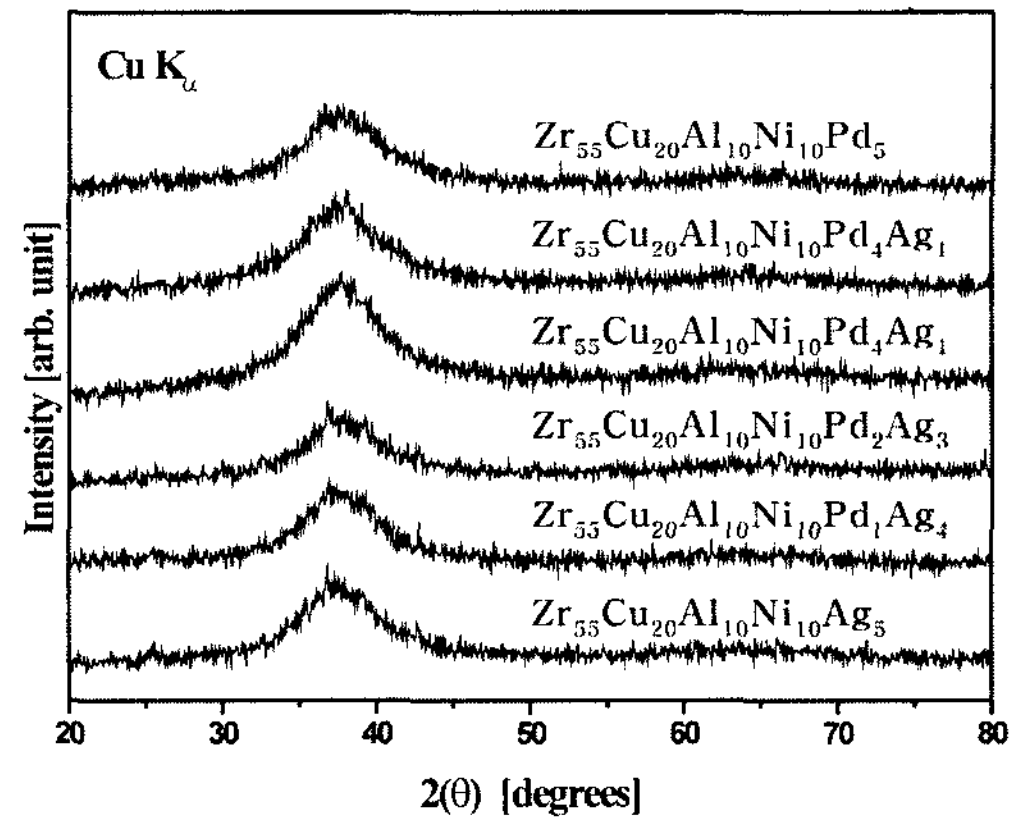


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x = 0 \sim 5at\%$) alloys ribbons as melt-spun.

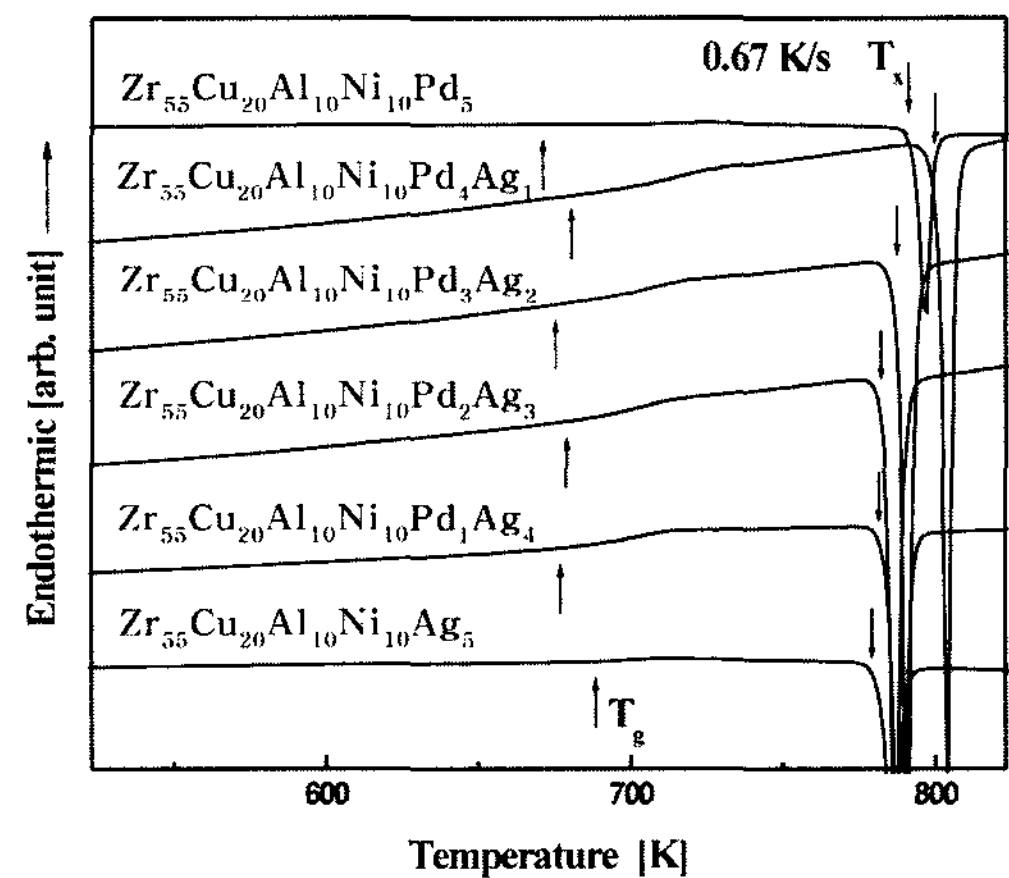


Fig. 2. DSC curves of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x = 0 \sim 5at\%$) alloys ribbons as melt-spun.

나타낸 것이다.

여기에서 알 수 있는 바와 같이 T_g 는 Pd+Ag의 복합첨가시 Ag에 따라 일정한 경향을 나타내지 않았지만, T_x 는 Ag의 첨가량이 증가할수록 T_x 의 값이 감소하였다. 이에 따른 ΔT_x 값은 Fig. 3에서 알 수 있듯이 Ag의 첨가량이 증가할수록 대체적으로 ΔT_x 값이 감소하는 경향을 보였다. 따라서 Ag를 첨가하지 않은 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_5$ 합금이 최대 ΔT_x 값을 가짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x = 0 \sim 5at\%$) 합금의 DTA 분석을 통하여 T_s 와 T_l 의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 Ag의 첨가량이 증가할수록 T_l 이 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보이

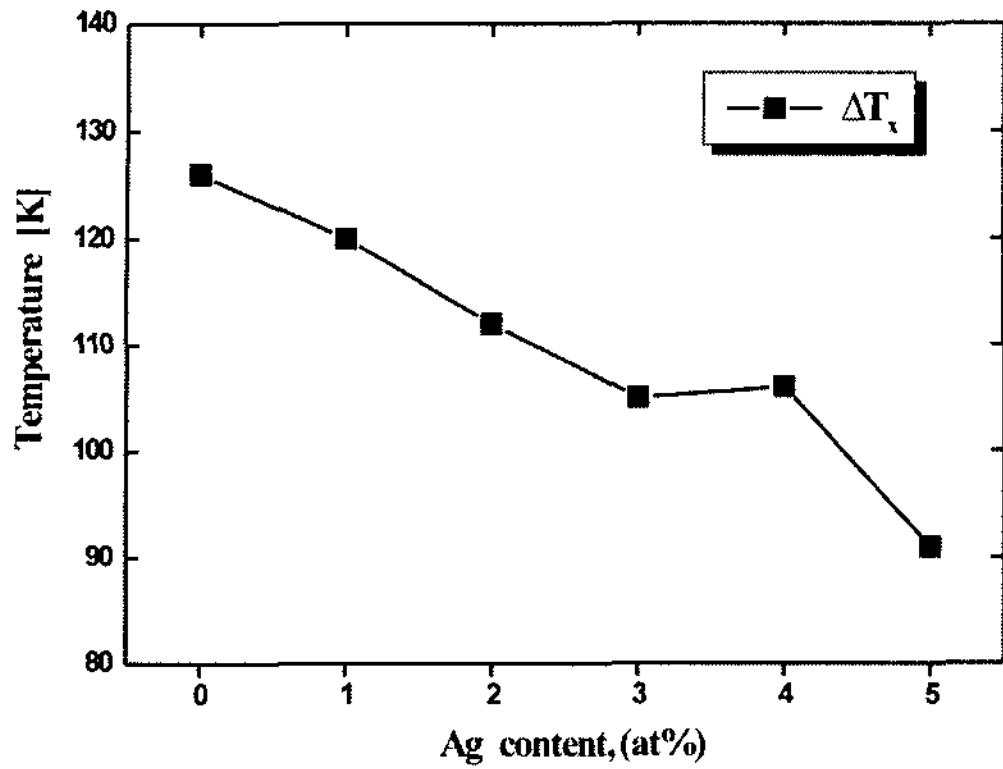


Fig. 3. Variations of ΔT_x with change in Ag contents for $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x = 0 \sim 5at\%$) alloys ribbons as melt-spun

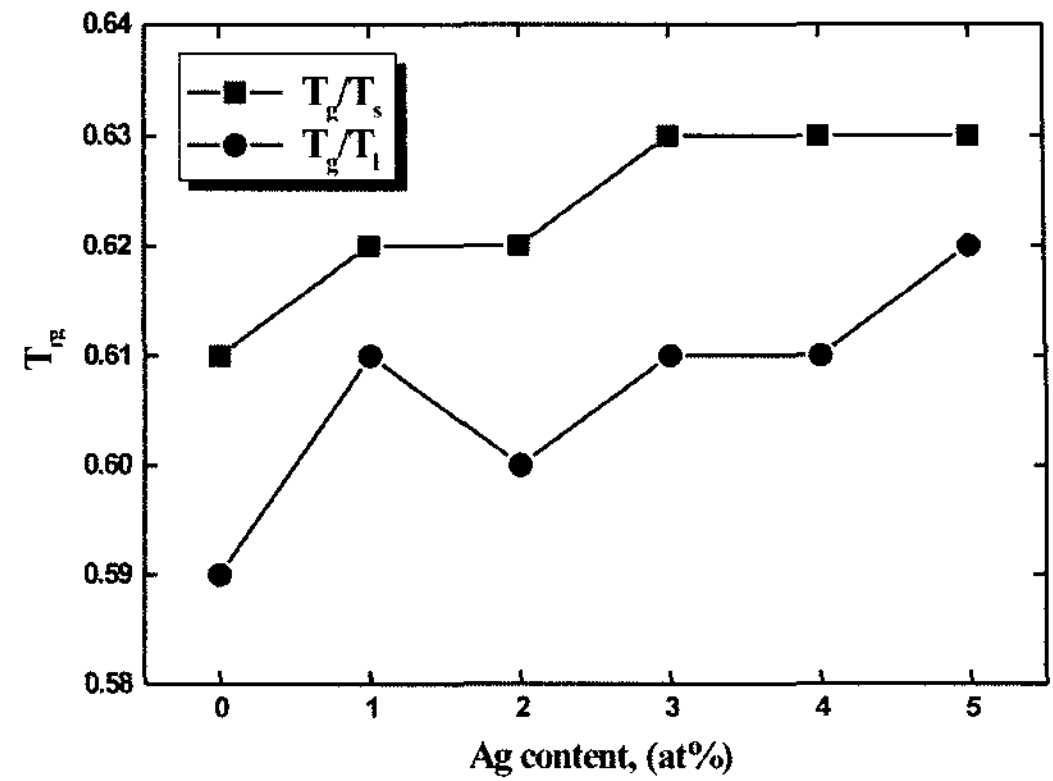


Fig. 5. Variations of T_g/T_1 , T_g/T_s with change in Ag contents for $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x = 0 \sim 5at\%$) alloys ribbons as melt-spun.

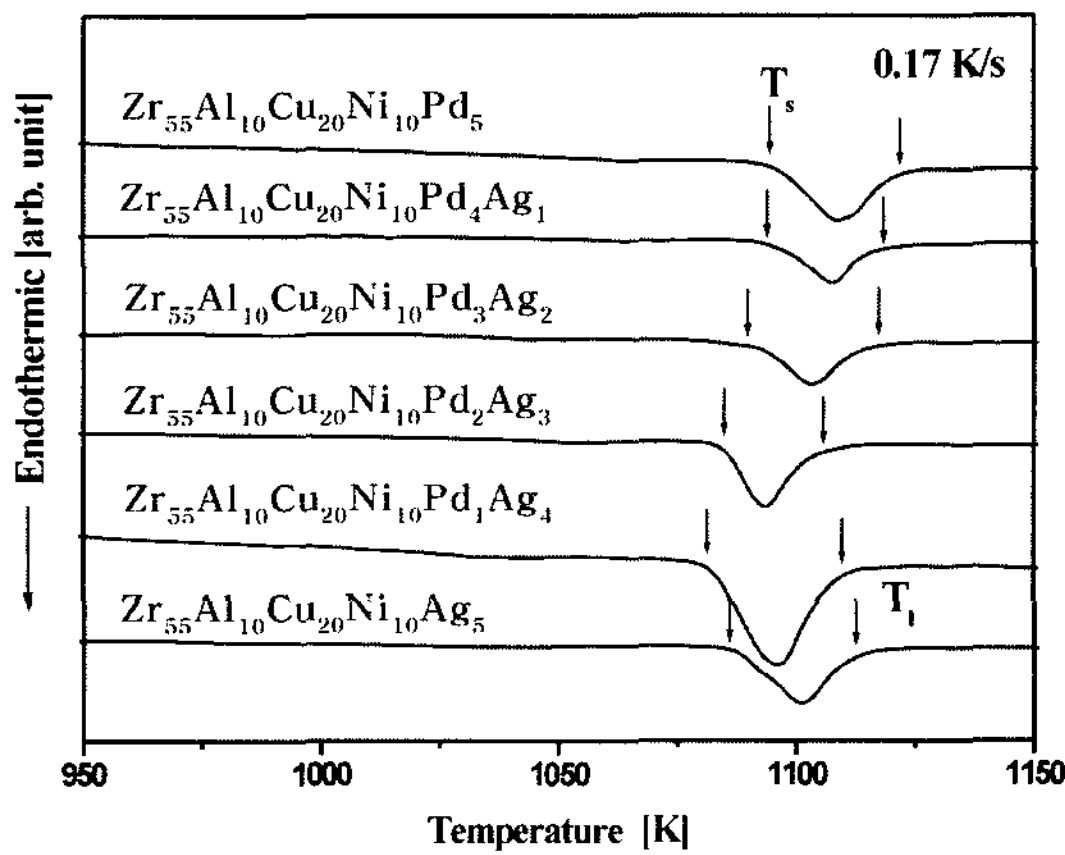


Fig. 4. DTA curves of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x = 0 \sim 5at\%$) alloys ribbons as melt-spun.

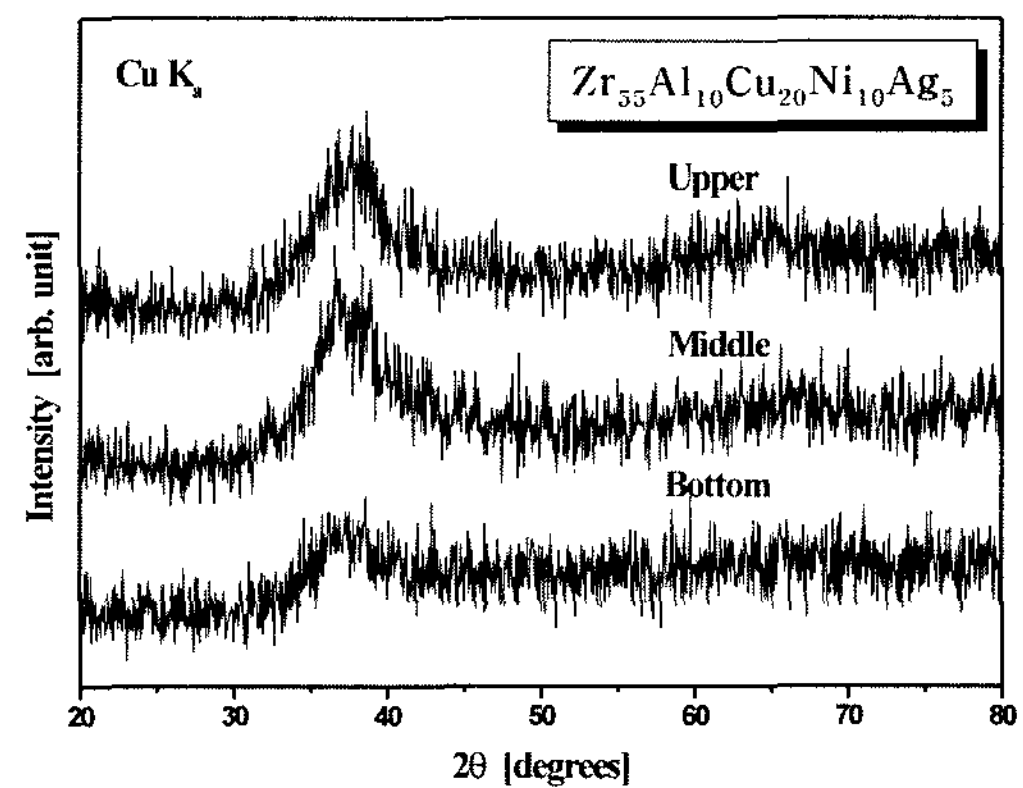


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ alloy rod as injection-cast.

나 Ag가 3at%일 때 가장 낮은 T_1 값을 나타냈다. 통상의 비정질형성능 평가요소인 T_{rg} 값, 즉 T_g/T_1 값은 Ag를 첨가할수록 증가하는 경향을 나타냈다. (Fig. 5)

위의 결과를 통해 Ag의 함유량이 5at%일 때 $T_{rg} = 0.62$ 로 가장 큰 값을 나타내므로 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ 합금이 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x = 0 \sim 5at\%$)계 합금 중에서 비정질형성능이 제일 우수한 것을 알 수 있다.

3.2. 주입주조에 의한 비정질상의 형성

Fig. 6은 T_{rg} 값, 즉 T_g/T_1 값이 제일 크게 나타난 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ 합금을 주입주조에 의해 제조한 직경 3 mm, 길이 50 mm 봉상시편의 위치별 X선 회절결과를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 봉

상시편은 결정상에서 나타나는 예리한(sharp) 회절피크는 나타나지 않았고 비정질상의 전형적인 회절패턴이 나타남을 볼 수 있다.

Fig. 7은 시편의 상단과 하단간에 상대적인 냉각속도가 차이가 있을 것이 생각되어 봉상시편을 세 부분으로 나누어서 측정된 DSC 측정결과이다. 그 결과 시편의 위치에 관계없이 T_g , T_x , ΔT_x 가 거의 동일하게 나타났다.

따라서 주입주조에 의해 제조된 직경 3 mm, 길이 50 mm 봉상의 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_5$ 합금이 균일하게 비정질상이 얻어졌음을 알 수 있다.

3.3. 기계적 성질

Fig. 8은 멜트스피닝한 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$

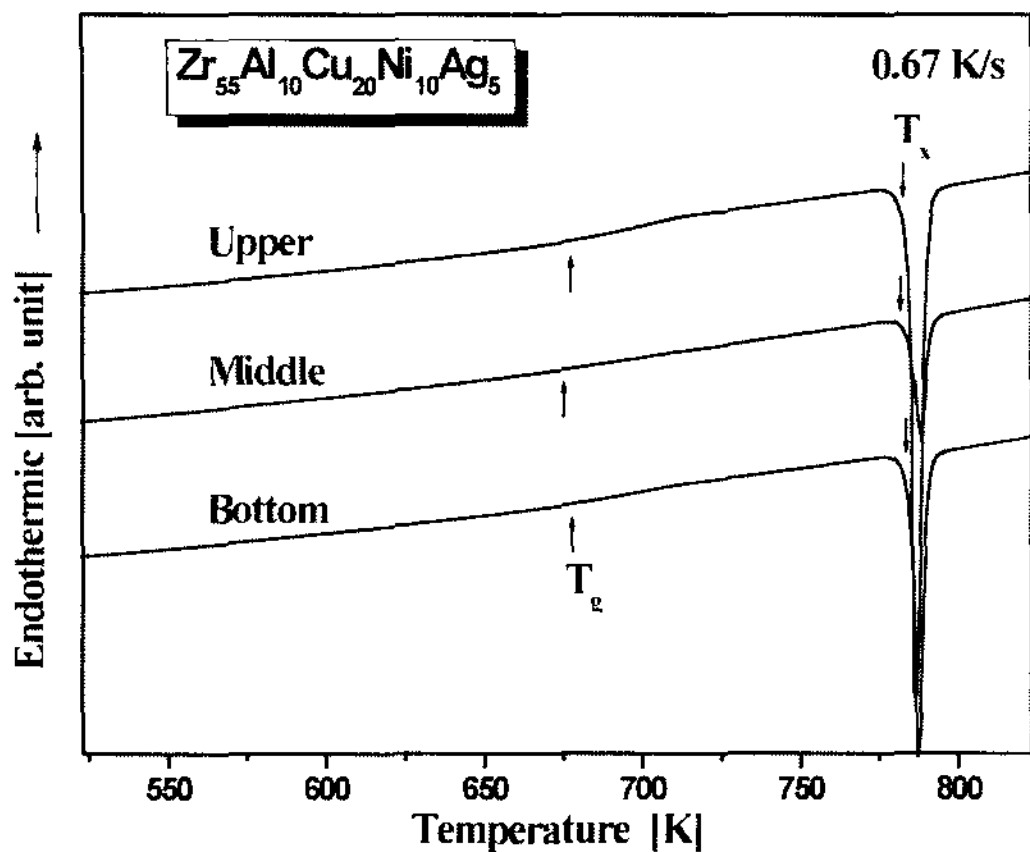


Fig. 7. DSC curves of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_x$ alloys rod as injection-cast

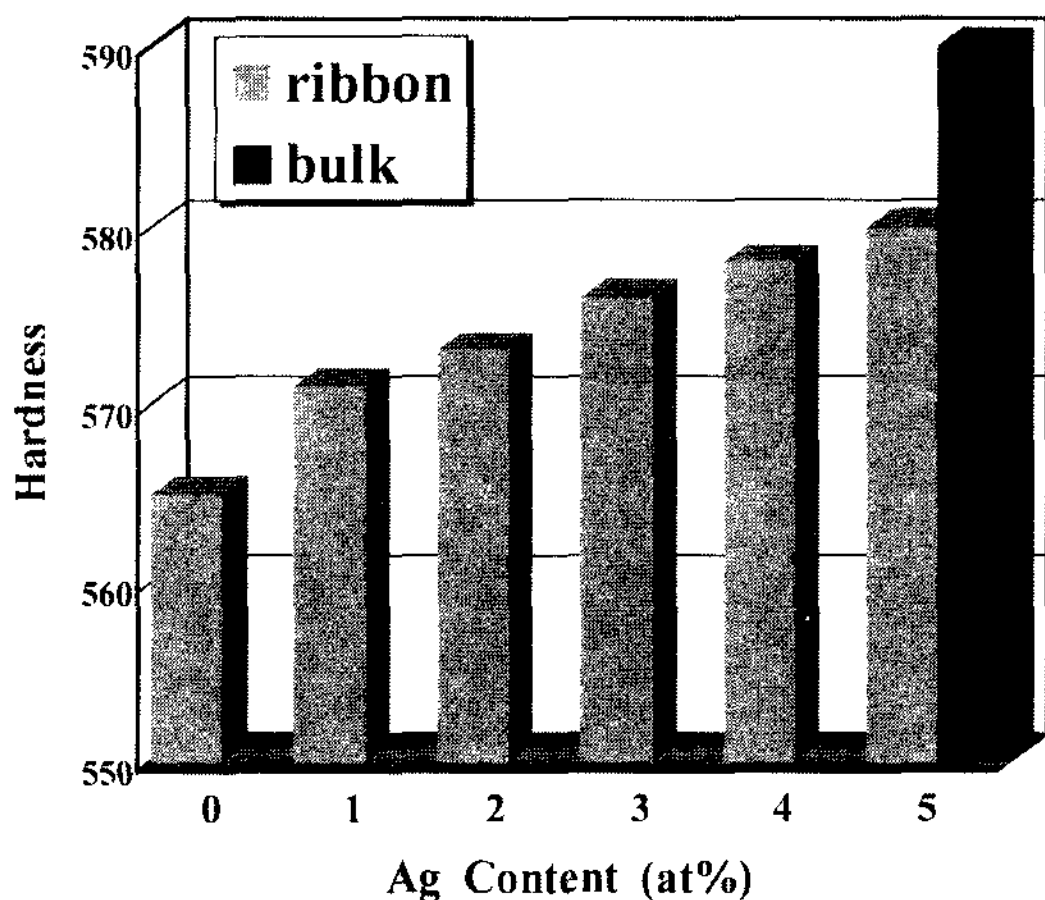


Fig. 8. H_v values with change in Ag contents for $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x = 0 \sim 5at\%$) alloys, respectively ribbons as melt-spun and rod as injection-cast

($x = 0 \sim 5at\%$) 합금 리본의 Ag 양에 따른 미소경도와 주입주조한 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_x$ 합금의 미소경도를 나타낸 것이다.

여기서 멜트스피닝한 리본의 미소경도는 Ag 양이 증가할수록 소폭으로 증가($H_v = 565 \sim 580$)으로 하였고, 주입주조된 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_x$ 조성의 벌크 비정질합금의 $H_v = 590$ 을 나타냈다. 이들 H_v 값을 관계식 $H_v = 3\sigma_y$ [10]을 이용하여 항복강도(σ_y) 값을 계산한 결과, Ag 양의 변화(0~5at%)에 따라 σ_y 는(1.88 GPa~1.93 GPa) 정도임을 알 수 있다.

4. 결 론

다성분계인 Zr-Al-Cu-Ni 합금계에 Pd+Ag를 복합첨가하여 이들 합금의 비정질형성능에 대한 조사를 한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 멜트스피닝에 의해 급냉응고된 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{(5-x)}Ag_x$ ($x = 0 \sim 5at\%$)계 합금은 91 K 이상의 과냉각 액체영역(ΔT_x)를 나타냈고, 그중 Ag가 첨가되지 않은 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_5$ 합금에서 가장 넓은 ΔT_x 를 나타냈다.

2) Ag를 첨가했을 때 용점이 낮아지는 경향을 나타냈으며, Ag로 Pd를 치환한 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_x$ 합금에서 가장 큰 T_{rg} 값을 나타냈다. 이때 T_{rg} 값은 Ag 첨가되지 않은 합금의 경우 0.59에서 첨가한 경우 0.60~0.62로 증가하였다.

3) 가장 큰 T_{rg} 값을 갖는 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Ag_x$ 합금을 주입주조한 결과 직경 3 mm, 길이 50 mm인 벌크 비정질합금을 제조할 수 있었다. 이 합금의 경도값은 약 $H_v = 590$ 정도를 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 부경대학교의 연구비 지원에 의하여 이뤄졌으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Inoue : Acta Mater., "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", 48 (2000) 279-306.
- [2] A. L. Greer : Science, "Metallic glasses", 267 (1995) 1947-1953.
- [3] H. S. Chen and D. Turnbull : Acta Met., "Formation, stability and structure of Palladium-Silicon based alloy glasses", 17 (1969) 1021-1031.
- [4] M. C. Lee, J. M. Kendall and W. L. Johnson : Appl. Phys. Lett., "Spheres of the metallic glass $Au_{55}Pb_{22.5}Sb_{22.5}$ and their surface characteristics", 40(5) (1982) 382-384.
- [5] S. G. Kim, A. Inoue, 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.
- [6] 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.
- [7] H. S. Chen : Acta Met., "Thermodynamic considerations on

- the formation and stability of metallic glasses”, 22 (1974) 1505-1511.
- [8] 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.
- [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] L. A. Davis : Metallic glass, Papers Presented at a Seminar of the Materials Science Division of the ASM in 1976(American Society for Metals, Ohio, 1978).
- [11] Atakan Peker : Dissertation, “Formation and characterization of bulk metallic glasses” California Institute of Technology, Pasadena, California (1984).
- [12] T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, “Amorphous Zr-Al-TM(TM=Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100K”, 32 (1991) 1005-1010.