



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월09일
(11) 등록번호 10-2531083
(24) 등록일자 2023년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 45/10 (2006.01) C22C 1/00 (2023.01)
C22F 1/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 45/10 (2013.01)
C22C 1/11 (2023.01)
(21) 출원번호 10-2020-0125494
(22) 출원일자 2020년09월28일
심사청구일자 2020년09월28일
(65) 공개번호 10-2022-0042556
(43) 공개일자 2022년04월05일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020190109004 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
박은수
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교
유근희
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한)유일하이스트, 강문호

전체 청구항 수 : 총 10 항

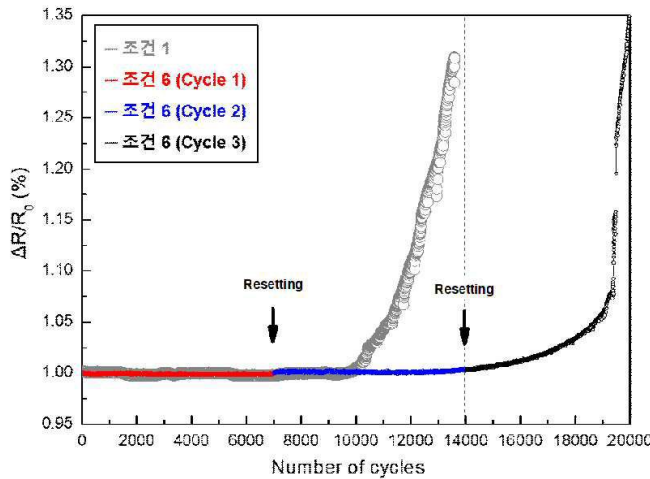
심사관 : 김동국

(54) 발명의 명칭 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 열역학적으로 혼합열 관계의 복잡성이 극대화 된 구성원소 제어를 통해 원자단위 클러스터 형태인 다중 회복 코어를 가진 비정질 구조를 구현하여, 작은 외부 자극에도 국부적 응력 분포변화를 극대화 하여, 임계 변형 이하의 변형시 팽창 (Dilatation)을 통

(뒷면에 계속)
대표도 - 도10



한 초기 미세구조로 회복을 용이하게 하여 특성 복귀능(Resettability)이 극대화 된 비정질 합금 및 그 제조 방법에 대한 것이다. 이를 위한 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금의 구성은 (1) 4족 전이원소로 구성된 **원소군 TM** (2) 4족 전이원소들과 음(-)의 혼합열을 가지면서도 큰 온도차의 공정반응을 포함하는 **원소군 E** (3) **원소군 TM** 과 양(+)인 동시에 **원소군 E** 와 음(-)의 혼합열을 가져 TM-E 클러스터 회복 코어와 E-PN 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하는 **원소군 PN** 혹은 반대로 **원소군 TM** 과 음(-)의 혼합열이며 **원소군 E** 와는 양(+)의 혼합열 관계를 가져 TM-E 클러스터 회복 코어와 TM-NP 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하는 **원소군 NP** 로 구성된 것일 수 있다. 또한, (4) **원소군 TM** 및 **원소군 E** 와 모두 양(+)의 혼합열을 가져 TM-E 클러스터 회복코어와 P 중심 클러스터 회복코어를 동시에 형성하는 **원소군 P** 혹은 모두 음(-)의 혼합열을 가져 TM-E-N 클러스터 회복 코어와 TM-N 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하는 **원소군 N** 을 더 포함하는 것일 수 있다. 특히, 본 발명에서는 RX-treatment와 RS-treatment를 통한 2 단 열처리를 수행하여 비정질 합금의 구조를 특성 복귀능이 극대화 될 수 있도록 최적화 할 수 있다. 이와 같은 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금을 제조함으로써, 장주기 피로 파괴에 취약한 볼트, 너트, 힌지, 스프링, 베어링, 구동축, 기어 등 반복 응력을 받는 금속 부품에 폭넓게 활용될 수 있다.

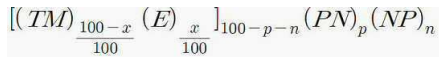
- | | |
|-----------------------------|-------------------|
| (52) CPC특허분류 | (56) 선행기술조사문헌 |
| C22F 1/183 (2013.01) | KR1020130035726 A |
| (72) 발명자 | KR1020190041589 A |
| 윤국노 | KR1020180110617 A |
| 서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교 | KR1020190017159 A |
| 김지영 | KR1020170090246 A |
| 서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교 | KR1020180023645 A |
| 류육하 | KR1020200089487 A |
| 서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교 | KR1020200093913 A |

명세서

청구범위

청구항 1

특성 복귀능을 가지는 비정질 합금으로서,
 그 조성이 하기 (화학식)으로 표현되며,
 (화학식)



TM 은 Ti, Zr 및 Hf 으로 구성된 원소군에서 선택된 1종 이상의 원소;

E 는 Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 로 구성된 원소군에서 선택된 1종 이상의 원소;

PN 은 Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho 및 Er 으로 구성된 원소군에서 선택된 1종 이상의 원소;

NP 는 Be, B, Al, V, Mn, Ga, Ag, In, Sn, Pb 및 Bi 로 구성된 원소군에서 선택된 1종 이상의 원소이고,

이때, $15 \leq x \leq 66.6$, $0 \leq p \leq 5$, $0 \leq n \leq 15$, 그리고 $0 < p+n \leq 20$ at.%이며,

상기 비정질 합금이 원소군 P (Nb, Mo, Ta 및 W) 혹은 원소군 N (C, N, Si, P, Ge, Pd, Pt 및 Au)에서 적어도 1종 이상의 원소를 전체 합금화 원소 대비 3 at.% 이하로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서,

비정질 합금이 본 발명에서 한정된 원소군 TM, 원소군 E, 원소군 PN, 원소군 NP, 원소군 P, 그리고 원소군 N의 4 개 이상 원소군에서 각각 1종 이상의 원소가 포함되도록 하여 원소 구성의 복잡성이 극대화된 것을 특징으로 하는 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

비정질 기지 내 단주기 규칙구조 혹은 원소간 척력에 의한 클러스터가 다중 회복 코어를 구성하는 것을 특징으로 하는 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

회복 처리 (Resetting treatment, RS-treatment)로 특성복귀가 가능한 변형의 임계값 (Critical point)이 최대 파단 피로 변형의 75 % 인 것을 특징으로 하는 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

회복 처리 (Resetting treatment, RS-treatment) 후 특성 회복이 ΔEc 의 50 % 이상인 것을 특징으로 하는 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금.

(이때, ΔEc 는 제조된 직후의 비정질 합금의 ΔH와, 최대 피로 파괴 사이클의 50 % 수준에서 측정된 ΔH 값 사이의 차를 의미한다.)

청구항 8

비정질 기지내 다중 회복코어가 형성되도록 하는 합금화 모원소를 준비하는 단계;

준비한 모원소를 균질한 액상으로 용융 시킨 후 급냉을 통해 비정질화 하는 단계;

상기 합금에 2단 열처리를 통해 특성 복귀능을 최적화 하는 단계;를 포함하는 특성 복귀 비정질 합금의 제조 방법에 대하여,

전술한 비정질 기지내 다중 회복코어가 형성되도록 하는 합금화 원소를 준비하는 단계를 하기의 (화학식)과 같은 조성 분율로 준비하는 것을 특징으로 함과 동시에,

전술한 준비한 모원소를 균질한 액상으로 용융 시킨 후 급냉을 통해 비정질화 하는 단계가 10 K/sec 이상의 냉각속도를 가지는 것을 특징으로 함과 동시에,

전술한 2단 열처리를 통해 특성 복귀능을 최적화 하는 단계가,

제 1단계 구조안정화 열처리 (Relaxation Treatment, RX-treatment); 및

제 2단계 특성복귀 후처리 (Resetting Treatment, RS-treatment)를 포함하는 것이며,

상기의 RX-treatment가 유리전이온도의 70 % 이상의 온도에서 10 초 이상 1 시간 이하로 수행되는 것을 특징으로 하며,

상기의 RS-treatment를 위한 외부 에너지 인가가 -50 °C 이하인 환경과 100 °C 이상인 환경을 최소 20초 이상 교대로 작동시키는, 열반복 공정 (Thermo-cycling Process)을 5 회 이상 수행하는 것을 특징으로 하는 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금 제조방법.

(화학식)

$$[(TM)_{\frac{100-x}{100}}(E)_{\frac{x}{100}}]_{100-p-n}(CP)_p(CN)_n$$

(단, TM 은 Ti, Zr 및 Hf 으로 구성된 원소군에서 선택된 1종 이상의 원소;

E 는 Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 로 구성된 원소군에서 선택된 1종 이상의 원소;

PN 은 Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho 및 Er 으로 구성된 원소군에서 선택된 1종 이상의 원소;

NP 는 Be, B, Al, V, Mn, Ga, Ag, In, Sn, Pb 및 Bi 로 구성된 원소군에서 선택된 1종 이상의 원소이고,

이때, $15 \leq x \leq 66.6$, $0 \leq p \leq 5$, $0 \leq n \leq 15$, 그리고 $0 < p+n \leq 20$ at.%이며,

상기 비정질 합금이 원소군 P (Nb, Mo, Ta 및 W) 혹은 원소군 N (C, N, Si, P, Ge, Pd, Pt 및 Au)에서 적어도 1종 이상의 원소를 전체 합금화 원소 대비 3 at.% 이하로 더 포함함).

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

청구항 8에 있어서,

비정질 기지내 다중 회복코어가 형성되도록 하는 합금화 원소를 준비하는 단계가,

본 발명에서 한정된 원소군 TM, 원소군 E, 원소군 PN, 원소군 NP, 원소군 P,

그리고 원소군 N의 4 개 이상에서 1종 이상의 원소가 포함되도록 하여 원소 구성의 복잡성이 극대화된 것을 특징으로 하는 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

청구항 8에 있어서,

RS-treatment를 위한 외부 에너지 인가가 상술한 열반복 조건에 준하는 수준의 기계적, 전기적, 열적, 자기적 에너지를 포함하는 외력에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 비정질 합금을 제조하는 방법.

청구항 17

청구항 8에 있어서,

RS-treatment 후 소재의 특성 열화가 회복되는 것이, ΔE_c 의 50 % 이상인 것을 특징으로 하는 비정질 합금을 제조하는 방법.

(이때, ΔE_c 는 제조된 직후의 비정질 합금의 ΔH 와, 최대 피로 파괴 사이클의 50 % 수준에서 측정된 ΔH 값 사이의 차를 의미한다.)

청구항 18

특성 복귀능을 가지는 비정질 합금으로 구성된 볼트, 너트, 힌지, 스프링, 베어링, 구동축, 기어류의 반복 응력을 받는 금속 부품에 대하여,

전술한 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금의 조성이 본원 발명의 청구항 1에 의해 한정되는 것을 특징으로 하는

볼트, 너트, 힌지, 스프링, 베어링, 구동축, 기어류의 반복 응력을 받는 금속 부품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금(Metallic glass, MG) 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 열역학적으로 혼합열 관계의 복잡성이 극대화 된 구성원소 제어를 통해 원자단위 클러스터 형태인 다중 회복 코어(Resetting core)를 가진 비정질 구조를 구현하여, 작은 외부 자극에도 국부적 응력 분포변화를 극대화 하여, 임계 변형 이하의 변형시 팽창 (Dilatation)을 통한 초기 미세구조로 회복을 용이하게 하여 특성 복귀능(Resetability)이 극대화 된 비정질 합금 및 그 제조 방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0003] 비정질 합금은 액상구조와 같은 무질서한 원자배열로 인해 결정질 합금과는 구별되는 우수한 기계적 특성을 가지며, 비정질 형성능이 큰 Zr-, Ti-, Cu-계 벌크 비정질 합금의 경우 약 2 GPa의 커다란 파괴강도를, 그리고 약 1.5 % 이상의 탄성한계를 갖는 것으로 알려져 있어 고품질 구조용 재료로서의 응용 가능성이 큰 신소재이다. 특히, 벌크 비정질 합금을 이용하면 초고강도의 재료를 얻는 것이 가능할 뿐만 아니라 비강도가 높아짐으로써 경량화를 이룰 수 있고, 결정립계 등이 존재하지 않는 균일한 미세조직으로 이루어져 있기 때문에 내식성 및 내마모성이 높은 장점이 있다. 또한, 일반적으로 비정질 합금 제조를 위해선 고품위 원소를 사용하여 원소재 비용이 비싼 편이지만 플라스틱과 유사한 우수한 성형 특성으로 인해 제조 단가를 낮출 수 있어, 반복적인 변형이 지속적으로 발생하는 복잡한 형상의 부품소재에 다양한 종류의 비정질 합금을 활용하는 것이 모색되고 있다. 이러한 특성을 가지는 벌크 비정질 합금의 제조기술은 자동차, 원자력 분야, 우주항공, 군수산업, 나노소자 (MEMS) 등과 같은 관련 산업에 미치는 파급 효과가 매우 큰 기술이다.

[0004] 하지만, 일반적인 비정질 합금은 유리전이온도(Glass transition temperature, T_g) 이하에서 연성이 거의 없는 것으로 알려져 있는데, 이는 비정질 합금의 소성변형 과정이 전단 띠 (Shear band)의 형성 및 전파로부터 나타나 국부적 응력 집중을 통해 쉽게 크랙으로 전이되기 때문이다. 따라서 이러한 비정질 합금의 급작스런 파괴현상을 제어하기 위해 전단 띠의 생성 및 전파를 방지할 수 있도록 결정질 제 2상을 혼합한 비정질 합금기지 복합재료의 개발 연구가 주목을 받아왔다. 비정질 합금을 기지로 갖는 복합재료로서 (a) Al_2O_3 , SiC 와 같은 경질 세라믹 입자, (b) Ta, Mo, W, 그리고 합금의 응고 과정에서 정출되는 β -수지상과 같은 연질 금속 입자 및 (c) 형상기억 합금상과 같은 상변화 제 2상처럼 다양한 종류의 결정질 제 2상의 특성을 제어하여 첨가하거나, 입자, 섬유, 판상 등 다양한 형상의 결정질 제 2상을 형상을 제어하여 첨가하는 등의 노력을 통해 비정질 합금의 연성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 이루어져 왔다. 최근에는 결정질 제 2상 입자간 간격이 작은 복합재료가 전단띠의 갑작스런 전파를 막는데 유리하고, 다중의 전단 띠가 비정질 기지-결정질 제 2상 계면에서 형성되어 연신을 향상시키는데 효과적이라는 실험결과를 통해 복합재료의 구조 제어 역시 비정질 합금의 연성을 향상시키는 데 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다.

[0005] 한편, 등축각 압축 성형 (Equal channel angular pressing, ECAP), 고압 비틀림 변형 (High Pressure Torsion, HPT), 반복접침 접합압연 공정 (Accumulative Roll-bonding, ARB) 등으로 잘 알려진 재료의 강소성 변형 공정은 압연, 압출과 같은 전통적인 소성변형 공정에 비교했을 때 결정질 재료에 수십, 혹은 수백 배의 소성변형을 유발하여 재료의 결정립크기를 최소 수십 나노미터까지 감소시키며, 이를 통해 재료의 강도가 크게 향상될 뿐만 아니라 일부 합금의 경우 재료의 인성 역시 향상되는 것으로 알려져 있다. 특히, 고압 비틀림 변형 공정은 얇은 디스크 형태로 준비된 재료에 수직방향으로 수 GPa의 압력을 가한 상태에서 앤빌의 회전을 통해 재료를 비틀림 변형하여 전단응력을 발생시키는 공정으로써, 다양한 단일 금속 및 합금 재료와 더불어 취성의 세라믹 재료에까지도 강소성 변형을 부여하는 것이 가능하다. 최근에는 취성을 나타내는 비정질 합금을 고압 비틀림 변형하여 소성변형에 의한 비정질 합금의 기계적/열적 특성의 변화를 연구한 결과가 주목을 받기 시작했는데, 이는 일반 결정질 재료가 소성변형에 의해 결정립 미세화가 일어나 강화되는 반면에 비정질 합금의 경우 자유 부피 (Free volume)와 전단 변형 영역 (Shear transformation zone)이 증가하는 구조적 회복 현상이 나타났기 때문이다. 또한, 외부 자극을 가하는 후처리로 열사이클 (Thermo Cycle)인가를 통해 비정질 내부에 응력 변화를 유발하여 국부적 응력유기 팽창을 통해 구조 회복을 꾀하는 연구 또한 활발히 진행되고 있다. 특히, 이러한 구조적 회복은 연점 활성화에 의한 응력 분산으로 비정질 합금의 급작스런 전단 띠의 형성 및 전파거동을 눈에 띄게 감소하도록 하고, 일부 합금의 경우 인장실험결과에서 연신이 나타나게 되었다. 즉 비정질 합금의 강소성 변형/열 사이

이클 등의 외부에너지 인가 공정은 비정질 재료의 구조 회복을 야기하여 합금의 인성을 향상시키는 효과를 나타내었다.

[0006] 하지만, 상기와 같은 종래 기술들은 비정질 기지에 제 2상 입자들이 형성된 복합재 형태로 계면의 형성으로 인해 연신 이외에 다른 특성의 저하가 두드러지거나, 혹은 단순히 기존에 개발된 비정질 합금을 비정질 형성 이후 후처리를 통해 재료에 소성 특성을 부여하기 위한 기술이었기 때문에 사용 환경에서 지속가능성을 극대화 하는데 한계를 가지며, 이러한 특성을 개선하기 위한 신합금 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 미국 특허 US 6,623,566 B1 Method of selection of alloy compositions for bulk metallic glasses

(특허문헌 0002) 미국 특허 US 6,669,793 B2, Microstructure controlled shear band pattern formation in ductile metal/bulk metallic glass matrix composites prepared by SLR processing

(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 등록번호 10-1427026, 금속관재의 강소성 가공방법 및 그 장치

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 그 목적은 제 2상 석출이 없는 단일비정질상이면서도 열역학적으로 혼합열 관계의 복잡성이 극대화 된 구성원소 제어를 통해 다중 원자단위 회복 코어를 가진 비정질 합금을 개발하여, 작은 외부 자극에도 국부적 응력 분포의 변화를 극대화하여 국부적 응력유기 팽창을 통해 구조 회복이 용이하게 하여 특성 복귀능(Resettability)이 극대화된 비정질 합금 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 전술한 과제를 해결하기 위해 혼합열 관계의 복잡성이 극대화 된 구성원소 제어를 통해 다중 원자단위 회복 코어를 가져 우수한 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금은 (1) 고용점 4족 전이원소인 Ti, Zr 및 Hf 으로 구성된 **원소군 TM** (2) 4족 전이원소들과 음(-)의 혼합열을 가지면서도 큰 온도차의 공정반응 (Eutectic reaction)을 포함하는 3주기 전이원소인 **원소군 E** (3) **원소군 TM** 과 양(+)인 동시에 **원소군 E** 와 음(-)의 혼합열을 가져 TM-E 클러스터 회복 코어와 E-PN 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하는 **원소군 PN** 혹은 반대로 **원소군 TM** 과 음(-)의 혼합열인 동시에 **원소군 E** 와는 양(+)의 혼합열 관계를 가져 TM-E 클러스터 회복 코어와 TM-NP 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하는 **원소군 NP** 로 구성된 것일 수 있다. 또한, (4) **원소군 TM** 및 **원소군 E** 와 모두 양(+)의 혼합열을 가져 TM-E 클러스터 회복 코어와 P 중심 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하는 **원소군 P** 혹은 모두 음(-)의 혼합열을 가져 TM-E-N 클러스터 회복 코어와 TM-N 클러스터 회복 코어를 형성하는 **원소군 N** 을 더 포함하는 것일 수 있다. 특히 이와 같이 복잡한 혼합열 관계를 가지는 비정질 합금은 다중의 원자단위 회복 코어를 비정질 기지 내 포함하여 작은 외부 자극에도 국부적 응력 분포변화를 극대화 하여 임계 변형 이하에서 팽창 (Dilatation)을 통한 초기구조로 회복을 용이하게 할 수 있기 때문에 특성 복귀능(Resettability)이 극대화 된 것일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명에서는 아래와 같은 단계로 이루어지는 특성 복귀 합금의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 다중 회복코어가 형성되도록 하는 합금 모원소를 준비하는 단계;

[0016] 준비한 모원소를 균질한 액상으로 용융시킨 후 급냉을 통해 비정질화 하는 단계;

[0017] 상기 합금에 2단 열처리를 통해 특성 복귀능을 최적화 하는 단계;를 포함하는 특성 복귀 비정질 합금의 제조 방법.

[0019] 이때, 상기 2단 열처리는, 제 1단계인 구조안정화 열처리 (Relaxation treatment, 이하 RX-treatment) 단계; 및 제 2단계인 특성복귀 후처리 (Resetting treatment, 이하 RS-treatment) 단계를 포함한다. 본 발명의 합금

에 RX-treatment 및 RS-treatment를 통한 2 단 열처리를 수행하는 경우, 비정질 구조를 효과적으로 제어하여 특성 복귀능을 극대화 할 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 상술한 본 발명의 특성 복귀 비정질 합금은 임계 응력 이하의 사용 환경에서 국부적으로 변형이 발생될 경우에도, 회복 처리에 의해 원래의 특성을 회복할 수 있어 소재의 장수명화를 도모할 수 있다.
- [0022] 특히 본 발명의 특성 복귀 비정질 합금은 RX-treatment 후 RS-treatment를 통해 최적의 특성 복귀능을 가진 비정질 구조를 가지도록 하여, 비정질 기지내에 존재할 수 있는 구조적 결함의 불균일 분포에 의한 특성저하를 방지하면서도 반복적으로 초기 비정질 구조로 구조 회복을 가능하도록 하여 강도 특성 회복 및 장수명화를 동시에 꾀할 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 특성 복귀 비정질 합금은 반복적인 변형이 지속적으로 발생하는 복잡한 형상의 부품 (볼트, 너트, 힌지, 스프링, 베어링, 구동축, 기어 등)의 원소재로 기존 소재를 대체하여 활용될 수 있다. 또한, 이러한 특성을 가지는 비정질 합금의 원천 소재 및 제조기술은 자동차, 원자력 분야, 우주항공, 군수산업, 나노소자 (MEMS) 등과 같은 관련 산업에 미치는 파급 효과가 매우 큰 기술이다.

[0024]

도면의 간단한 설명

- [0025] [도 1]은 일반적인 비정질 합금의 구조에 따른 분류를 나타내는 것으로써, 각각 (a) 조밀한 비정질 구조를 가진 Strong glass, (b) 느슨한 비정질 구조를 가진 Fragile glass를 나타낸다.
- [도 2]는 비정질 구조에 외부 자극 (기계적 응력, Thermo-cycle, 전기 펄스 자극 등)을 인가하는 경우에 국부적 응력관계 변화를 보여준다.
- [도 3]은 무질서한 비정질 합금 내부에 구성원소의 혼합열 관계에 의해서 원자단위 클러스터가 형성되는 기준에 대해 나타낸 모식도이다.
- [도 4]는 본 발명에 의한 원소군 TM의 대표 원소인 Zr과 원소군 E를 구성하는 (a) Fe (b) Co (c) Ni (d) Cu 및 (e) Zn 간의 2원계 상태도를 작도한 결과를 나타낸다.
- [도 5]는 본 발명에 의한 원소군 E의 대표 원소인 Cu와 원소군 TM의 (a) Ti 및 (b) Hf 간의 2원계 상태도를 작도한 결과를 나타낸다.
- [도 6]은 본 발명의 기지 조성 6에 대한 X-선 회절분석 결과를 나타낸다.
- [도 7]은 본 발명의 실시예 16에 대한 투과 전자현미경 분석 결과이다.
- [도 8]은 본 발명의 실시예 16의 비정질 구조에 의도적으로 고에너지빔을 집속한 경우에 결정화 거동을 보여주는 고분해능 전자현미경 사진이다.
- [도 9]는 본 발명의 실시예 16 조성에 대해 조건 2, 조건 3 및 조건 6 처리 후 시편에 대한 시차주사열량분석 (Differential Scanning Calorimetry, DSC 분석) 결과를 나타낸다.
- [도 10]은 본 발명의 실시예 16 합금 as-cast 시편 (조건 1)과 최대 피로 변형의 50 % 변형 후 조건 6 의 회복 처리를 진행한 시편에 대해 피로시험을 행한 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 도면부호가 사용되었다. 또한 널리 알려져 있는 공지기술의 경우 그 구체적인 설명은 생략한다. 한편, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [0028] 본 발명은 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금 및 그 제조 방법에 관한 것으로써, 열역학적으로 혼합열 관계의

복잡성이 극대화 된 구성원소 제어를 통해 원자단위 클러스터 형태인 다중 회복 코어 (Resetting core)를 가진 비정질 구조를 구현하여, 작은 외부 자극에도 국부적 응력 분포변화를 극대화 하여, 국부적 응력유기 팽창 (Dilatation)을 통한 초기 미세구조로 회복을 용이하게 하여 특성 복귀능(Resettability)이 극대화 된 비정질 합금 및 그 제조 방법에 대한 것이다.

[0030] 이와 같은 특성 복귀능은 모든 비정질 합금에서 우수하게 발현되는 것은 아니며, 비정질 구조내 원자단위 클러스터 형태인 다중 회복 코어가 상호작용을 통해 시너지를 내는 경우 극대화 될 수 있다. 이를 위해 본 발명에서는 복잡한 열역학적 관계를 가지는 원소를 첨가함으로써, 비정질 구조내 다양한 원자단위 클러스터 형태의 다중 회복 코어가 포함되도록 하여 구조의 복잡성(Complexity)를 극대화 시켰다. 이를 위한 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금의 구성은 (1) 4족 전이원소로 구성된 **원소군 TM** (2) 4족 전이원소들과 음(-)의 혼합열을 가지면서도 큰 온도차의 공정반응(Eutectic reaction)을 포함하는 **원소군 E** (3) **원소군 TM** 과 양(+)인 동시에 **원소군 E** 와 음(-)의 혼합열을 가져 TM-E 클러스터 회복 코어와 E-PN 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하는 **원소군 PN** 혹은 반대로 **원소군 TM** 과 음(-)의 혼합열이며 **원소군 E** 와는 양(+)의 혼합열 관계를 가져 TM-E 클러스터 회복 코어와 TM-NP 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하는 **원소군 NP** 로 구성된 것일 수 있다. 또한, (4) **원소군 TM** 및 **원소군 E** 와 모두 양(+)의 혼합열을 가져 TM-E 클러스터 회복 코어와 P 중심 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하는 **원소군 P** 혹은 모두 음(-)의 혼합열을 가져 TM-E-N 클러스터 회복 코어와 TM-N 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하는 **원소군 N** 을 더 포함하는 것일 수 있다.

[0032] 하기에서는 전술한 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금 및 그 제조 방법에 대해 단계적으로 상세히 설명한다.

[0034] **특성 복귀능이 향상된 비정질 금속 구조**

[0035] 일반적으로 비정질 금속은 금속 소재를 용융하고, 이를 매우 빠르게 응고하여 특별한 결정학적 규칙 구조를 가지지 않는 무질서한 원자배열구조를 가지는 것을 의미한다. 이때, 조밀한 무질서 구조인 Solid-like 영역과, 느슨한 무질서 구조인 Liquid-like 영역이 비정질 금속 내에 동시에 존재하게 된다. 이 때, Solid-like 영역은 연질의 연점(Soft spot)으로 역할을 하는 Liquid-like 영역에 비해 더 원자들이 조밀하게 존재하는 조밀 충전 구조(Dense packing structure)를 가지며 더 안정한 비정질 구조를 나타낸다. **[도 1]** 은 일반적인 비정질 합금의 구조에 따른 분류를 나타내는 것으로써, 각각 (a) 상대적으로 조밀한 비정질 구조를 가진 Strong glass와 (b) 상대적으로 느슨한 비정질 구조를 가진 Fragile glass를 나타낸다. 이때, 검은색으로 표현된 원자들은 비정질 합금 구조 내에서 조밀 충전 구조를 형성하는 Solid-like 영역을, 흰색으로 표시된 원자들은 Liquid-like 영역을 의미한다. 이때, (a) Strong glass의 경우, 비정질 구조 내에 Liquid-like 영역이 매우 적어, 구조적 안정성이 높다. 반면 (b) Fragile glass의 경우, 상대적으로 Liquid-like 영역이 더 많이 존재하기 때문에, 구조적 불안정성이 높다고 판단할 수 있다. **[도 2]**는 이러한 비정질 구조에 외부 자극 (기계적 응력, 열반복 사이클, 전기 펄스 자극 등)을 인가하는 경우에 국부적 응력관계 변화를 보여준다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이 무질서한 구조에서 조밀한 Solid-like 영역과 느슨한 Liquid-like 영역이 서로 다른 수축과 팽창을 하면서 국부적으로 상이한 변형장을 형성하여 비정질 구조 전반에 걸쳐 국부적 응력 유기 팽창을 통한 초기 미세구조로 회복을 용이하게 하여 특성 복귀능이 발현된다. 따라서, 비정질 구조내 구조적 복잡성이 증가할수록 특성 복귀능 향상에 유리할 수 있음을 유추할 수 있다.

[0037] 한편, 일반적으로 비정질 금속은 완전히 무질서하다고 생각하기 쉽지만, 그 내부에서 국부적인 인력에 의한 단주기 규칙상 혹은 구성원소간 척력에 의한 원자단위 클러스터가 형성된다. **[도 3]**은 무질서한 비정질 합금 내부에 구성원소의 혼합열 관계(ΔH_{mix} , Enthalpy of mixing)에 의해서 원자단위 클러스터가 형성되는 기준에 대해 나타낸 모식도이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 일반적인 비정질 합금은 도면의 가운데 나타낸 것과 같이 완전히 무질서한 구조를 가지는 것이 이상적이지만, 응고 중에 원소들간의 혼합열 관계에 의해 구조적으로 원자단위 클러스터를 포함하여 제 2상이 석출되거나 상분리되지 않더라도 폭넓은 구조적 차이를 가질 수 있다. 먼저, 혼합열 관계가 양(+)인 원소가 동시에 합금화 되는 경우, 국부적으로 해당 원자들간에 척력이 작용하여 분리된 원소들이 모이는 원자단위 클러스터 (Cluster)가 형성될 수 있다. 반대로 혼합열 관계가 음(-)인 원소가 동시에 합금화 되는 경우, 국부적으로 원자들이 결합되어 원자단위 단주기 규칙 구조(Short-range ordered structure, SRO)를 가지게 되며, 이 역시 클러스터를 형성하는 원리가 되기도 한다. 이때의 클러스터들은 수개 내지 수십개의 원자들이 모여 형성한 것으로써, 새로운 상으로 규정짓기는 무리가 있고, 그 크기가 일정 범위 이상 커지는 경우, 이 클러스터 주변으로 성장이 가속화 되어, 기지 비정질 합금과 분명한 경계를 가진 제 2상을 포함하는 복합구조와 같은 응력 환경이 된다. 따라서, 비정질 합금 구조 내에는 Solid-like 영역과 Liquid-like 영역 뿐 아니라 원소 구성에 따라 원자단위 단주기 규칙구조 및 원자단위 클러스터 영역의 폭넓은 구조적

변폭을 가질 수 있다. 하지만, 이러한 원자단위 군집체는 일반적으로 비정질 형성능을 저해하는 요소로 작동하기 때문에, 비정질 형성 합금에서 주도 군집체가 존재하는 경우가 대부분이고 원자단위 군집체를 다수 형성하도록 의도적으로 제어하여 특별한 비정질 구조를 가지는 비정질 합금을 개발한 보고는 없는 실정이다. 하지만, 이러한 구조적 다양성을 증가시키는 경우 상기 설명한 외부 자극 (기계적 응력, Thermo-cycle, 전기 펄스 자극 등)을 인가하는 경우에 국부적 응력의 이질성을 증가시켜 국부적으로 극단적으로 상이한 변형장을 형성하여 비정질 구조 전반에 걸쳐 국부적 응력 유기 팽창을 통한 초기 미세구조로 회복을 극대화 하여 특성 복귀능 (Resettability)이 향상 될 수 있을 것으로 판단된다.

[0039] **액상 안정성이 큰 비정질 합금 설계**

[0040] 전술한 바와 같이, 다중 원자단위 클러스터 회복 코어를 가진 비정질 합금을 설계하기 위해서 본 발명에서는 주요 구성원소로써 고용점을 가지는 4주기 전이금속(Transition metal)로 구성된 **원소군 TM**을 한정하였다. **원소군 TM**은 Ti, Zr 및 Hf 을 포함하는 원소군으로써, 각 원소들은 1500 °C 이상의 용융온도와 약 145 pm 이상의 커다란 원자반경을 가진다. 이때, **원소군 TM**을 구성하는 원소의 물리적 특성은 하기 [표 1]에 자세히 나타내었다.

표 1

[0041]

구분	원소	원자 반경 (pm)	용점 (°C)
원소 1	Ti	147	1668
원소 2	Zr	160	1855
원소 3	Hf	159	2233

[0043] 먼저, 기지내 다양한 원자단위 클러스터 회복 코어가 안정적으로 유지되기 위해서는 높은 액상 안정성으로 조밀한 비정질 구조를 가지도록 설계를 하는 것이 필요하다. 이를 위해서 본 발명에서는 **원소군 TM** 과 - 20 J/mol 이하의 커다란 음의 혼합열 관계를 가지면서도, 합금화 되어 큰 온도차의 공정반응(Eutectic reaction)을 유발하는 합금화 원소인 3주기 전이원소 Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn로 구성된 **원소군 E**를 정의하였다.

[0044] 이때, **원소군 TM**을 구성하는 각 원소들과 원소군 E를 구성하는 원소들이 실제로 공정반응을 가지는지 확인하기 위해, CALPHAD를 활용하여 각 2원계 합금의 상태도를 작도하였다. [도 4]은 본 발명에 의한 **원소군 TM**의 대표 원소인 Zr과 **원소군 E**를 구성하는 (a) Fe (b) Co (c) Ni (d) Cu 및 (e) Zn 간의 2원계 상태도를 작도한 결과를 나타낸다. 본 발명에서 상태도의 작도는 Thermo-Calc. 소프트웨어를 활용하여 수행되었으며, 고용체 상태의 관계를 가장 잘 보여주는 SSOL6 데이터베이스를 기준으로 계산하였다. 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 모든 열역학 계산은 같은 조건으로 수행되었다고 판단할 수 있다.

표 2

[0046]

구분	주원소 (TM)	원소 (E)	공정 반응 온도 (°C)	공정 반응 조성 (at.%)	최고점 온도 (°C)	최고점 조성 (at.%)
원소쌍 1	Zr	Fe	946	24.3	1677	67.1
원소쌍 2	Zr	Co	979	22.0	1567	67.6
원소쌍 3	Zr	Ni	927	23.5	1442	77.8
원소쌍 4	Zr	Cu	1034	37.1	1193	66.6
원소쌍 5	Zr	Zn	863	50.8	1119	78.8
원소쌍 6	Ti	Cu	869	76.7	1080	100
원소쌍 7	Hf	Cu	955	64.8	1126	78.4

[0048] 상기 [표 2]는 **원소군 TM** 의 구성원소와 **원소군 E** 의 구성원소가 가지는 공정 반응의 특성을 정리하여 나타낸 표이다. 이때, **원소쌍 1** 내지 **원소쌍 5**는 주원소를 **원소군 TM**을 대표하는 Zr으로 고정하고, **원소군 E**를 변화시켜가며 나타낸 결과이다. 상기 [도 4]와 [표 2]에서 알 수 있듯이, 본 발명의 각 원소쌍은 모두 구성 액상의 안정성을 대변하는 깊은 공정반응 (Deep eutectic reaction)을 가지며, 1034°C 이하의 온도에서 모두 공정 반응을 가지는 것을 알 수 있다. 이는 Zr의 용점이 1855°C인 것을 감안했을 때 800°C 이상 낮은 값으로, 주요원소 용점의 60% 내외의 낮은 비율을 나타내 안정한 액상 형성이 이루어짐을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명의 **원소군 TM**에서 대표원소인 Zr의 경우 **원소군 E**의 모든 구성 원소들과 제한된 조성 영역에서 액상 안정성이 매우 높게 유지될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0049] [도 5]는 본 발명에 의한 **원소군 E**의 대표 원소인 Cu와 **원소군 TM**의 (a) Ti 및 (b) Hf 간의 2원계 상태도를 작도한 결과를 나타낸다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 두 원소쌍 역시 깊은 공정 반응을 가지는 것을 확인할 수 있다. 부연하여, 같은 방법으로 **원소군 TM** 및 **원소군 E**의 각 구성원소를 합금화 하는 경우에 대해 상태도를 작도하여 본 결과, 모두 깊은 공정 반응을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0050] 이때, 비정질이 형성되기 쉬운 영역은, 상기에서 언급했듯이 응고시 액상의 안정성이 커지는 공정 점 부근 조성으로 판단할 수 있다. 단, 비정질 합금의 제조시 급냉 방법을 활용하기 때문에 용융 액상이 작도한 상태도와 같이 평형응고를 하지 않고, 비평형 응고를 하게 되며, 일반적으로 최대의 고상 안정성을 가지는 점(최고점)에서 비평형 응고가 시작되기 때문에, 이를 기준으로 최대 합금 조성을 구성할 수 있다. 따라서, 이를 기준으로 조성 범위를 한정하면, **원소군 TM**으로의 **원소군 E**의 최대 고용도는 **원소쌍 4**를 기준으로 최대 66.6 at.% 으로 판단할 수 있다.

[0051] 한편, 조성이 **원소군 TM**에 너무 가까워지는 경우, 높은 용융점으로 응고시 쉽게 단상의 결정질 합금이 형성될 수 있기 때문에, **원소군 E**를 고용시켜 액상선의 온도를 낮추는 것이 필요하다. 따라서, 이러한 사실을 감안해 **원소쌍 3**을 기준으로 판단하는 경우, **원소군 E**의 최소 고용도는 15 at.% 이상이 바람직하다. 실제로 [도 5]의 (a)를 확인하면, Cu가 15 at.% 이상 고용되는 경우, 액상선의 온도가 1500 °C 이하로 감소한다. 이는 원래 Ti 합금 용점의 80 % 수준 이하로 충분히 액상 안정도가 높은 것으로 판단할 수 있다.

[0053] **특성 복귀능을 가지는 비정질 합금 설계**

[0054] 본 단계에서는, 위와 같이 구조적으로 안정한 비정질 합금의 구성에 더하여, 비정질 구조 내에 다중 원자단위 클러스터 회복 코어를 가지도록 하는 합금화 원소를 한정한다. 이때, 독특한 비정질 구조인 다중 원자단위 클러스터 회복 코어를 가지도록 하기 위해서는 구성하는 원소들간에 복잡한 혼합열 관계를 가지도록 인위적으로 조작해야 한다. 이와 같은 관점에서, 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금은 전술한 **원소군 TM** 과 양(+)인 동시에 **원소군 E** 와 음(-)의 혼합열을 가지는 클러스터 형성 **원소군 PN** 혹은 반대로 **원소군 TM** 과 음(-)인 동시에 **원소군 E** 와는 양(+)의 혼합열을 가지는 클러스터 형성 **원소군 NP**을 포함하는 것일 수 있다.

[0055] 하기에서는 **원소군 TM** 및 **원소군 E**를 구성하는 원소를 제외한, 선정된 합금화 원소들의 혼합열 관계를 상술한다. 이때, **원소군 TM**을 대표하는 원소로는 Zr을, **원소군 E**를 대표하는 원소로는 Cu를 선택하여 표기하였으나, 본 발명에서 한정된 같은 원소군내의 원소들은 비슷한 경향을 가지는 것을 확인하였다.

표 3

[0057]

구분	원자 번호	원소	$\Delta H_{mix, Zr}$ (J/mol)	$\Delta H_{mix, Cu}$ (J/mol)
원소 4	12	Mg	6	-4
원소 5	21	Sc	4	-24
원소 6	39	Y	9	-22
원소 7	57	La	13	-21
원소 8	58	Ce	12	-21
원소 9	59	Pr	10	-22
원소 10	60	Nd	10	-22
원소 11	62	Sm	9	-22
원소 12	64	Gd	9	-22
원소 13	66	Dy	8	-22
원소 14	67	Ho	9	-22
원소 15	68	Er	7	-23

[0059] 이때, 상기 [표 3]은 **원소군 TM** 과 양(+)인 동시에 **원소군 E** 와 음(-)의 혼합열을 가지는 원자단위 클러스터 형성 **원소군 PN**를 구성하는 원소들을 나타낸다. 이 경우, 구성 합금화 원소 중 커다란 음의 혼합열 관계를 가지는 TM-E 클러스터 회복 코어와 TM과 척력이 작용하는 PN이 인력이 작용하는 E와 E-PN 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하여 하나 이상의 다중 원자단위 클러스터 회복 코어를 형성할 수 있을 것으로 판단된다. (상술한 TM-E 및 E-PN 은 각각 **원소군 TM** 과 **원소군 E** 간의 결합에 의한 클러스터, **원소군 E** 와 **원소군 PN** 간의 결합에 의한 클러스터를 의미한다.) 다만, 전술한 조건을 만족하더라도, **원소군 TM**을 구성하는 원소과 혼합열 관계가 + 15 J/mol 이상인 경우는 강한 상분리 경향으로, 계면을 가진 이상 분리된 미세조직을 형성할 수 있어, 청구 범위

서 제외되어야 한다. 뿐만 아니라, **원소군 PN**의 함량이 5 at.% 초과로 포함되는 경우에도 클러스터 성장이 촉진되어 나노 크기 이상의 이상 분리 영역을 형성하여 특성복귀능이 저하되어 청구 범위에서 제외되는 것이 바람직하다.

표 4

[0060]

구분	원자 번호	원소	$\Delta H_{mix, Zr}$ (J/mol)	$\Delta H_{mix, Cu}$ (J/mol)
원소 16	4	Be	-43	1
원소 17	5	B	-71	1
원소 18	13	Al	-44	1
원소 19	23	V	-4	5
원소 20	25	Mn	-15	4
원소 21	31	Ga	-40	1
원소 22	47	Ag	-20	2
원소 23	49	In	-25	10
원소 24	50	Sn	-43	7
원소 25	82	Pb	-33	15
원소 26	83	Bi	-40	15

[0062]

상기 **[표 4]**는 **원소군 TM** 과 음(-)의 혼합열을 가짐과 동시에, **원소군 E** 와는 양(+)의 혼합열을 가지는 원자단위 클러스터 형성 **원소군 NP**를 구성하는 원소들을 나타낸다. 이 경우, 구성 합금화 원소 중 커다란 음의 혼합열 관계를 가지는 TM-E 클러스터 회복 코어와 E와 척력이 작용하는 NP가 인력이 작용하는 TM과 TM-NP 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하여 하나 이상의 다중 원자단위 클러스터 회복 코어를 형성할 수 있을 것으로 판단된다. 다만, 전술한 조건을 만족하더라도, **원소군 E** 를 구성하는 원소들과 혼합열 관계가 + 15 J/mol 이상인 경우는 강한 상분리 경향으로, 계면을 가진 이상 분리된 미세조직을 형성할 수 있어, 청구 범위에서 제외되어야 한다. 뿐만 아니라, **원소군 NP**의 함량이 15 at.% 초과로 포함되는 경우에도 클러스터의 성장이 촉진되어 나노 크기 이상의 이상 분리 영역을 형성하여 특성복귀능이 저하되어 청구 범위에서 제외되는 것이 바람직하다.

[0064]

즉, 본 발명에 의한 특성 복귀능을 가지는 비정질 합금의 하기의 **[화학식 1]**의 조성을 가지는 것일 수 있다.

화학식 1

$$\left[(TM)_{\frac{100-x}{100}} (E)_{\frac{x}{100}} \right]_{100-p-n} (PN)_p (NP)_n$$

[0065]

(단, TM 은 Ti, Zr 및 Hf 으로 구성된 원소군에서 선택된 1종 이상의 원소;

[0067]

E 는 Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 로 구성된 원소군에서 선택된 1종 이상의 원소;

[0068]

PN 은 Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho 및 Er 으로 구성된 원소군에서 선택된 1종 이상의 원소;

[0069]

NP 는 Be, B, Al, V, Mn, Ga, Ag, In, Sn, Pb 및 Bi 로 구성된 원소군에서 선택된 1종 이상의 원소이고,

[0070]

이때, $15 \leq x \leq 66.6$, $0 \leq p \leq 5$, $0 \leq n \leq 15$, 그리고 $0 < p+n \leq 20$ at.% 와 같이 표현된다.)

[0072]

하기 **[표 5]**는 실제 제조한 기지 조성을 통해, 상기 **[화학식 1]**을 구성하는 합금이 실제로 비정질 금속을 구성할 수 있는지 검증한 결과이다. 이때, 후술할 비정질 금속은, (1) 다중 회복 코어가 형성되도록 하는 합금화 모원소를 준비하는 단계; 준비한 모원소를 균질한 액상으로 용융 시켜 급냉을 통해 비정질화 하는 단계를 통해 제조되었다. 이때, 균질하게 용융시키는 단계에서는 아크 멜팅(Arc-melting)법을 활용하였으나, 필요에 따라 전기장에 의해 모원소를 용융시켜 균질한 합금의 제조가 가능한 인덕션(Induction) 주조법이나 정밀한 온도제어가 가능한 저항 가열법 등 다양한 상용주조 공정을 통해 제조하는 것이 가능하다. 또한 급랭하는 단계는 수냉 몰드에 금속 용탕을 부어 제조하였으며, 이때 최소 10 K/sec 이상의 빠른 냉각 속도로 냉각을 행하였다. 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 모든 비정질 합금은 상기의 단계를 거쳐 제조되었다.

표 5

[0074]

구분	조성 (at.%)	구조
기지 조성 1	Zr33.3Cu66.6	비정질
기지 조성 2	Zr62Cu38	비정질
기지 조성 3	Zr85Cu15	비정질
기지 조성 4	Zr72Fe28	비정질
기지 조성 5	Zr72Co28	비정질
기지 조성 6	Zr62Ni38	비정질
기지 조성 7	Zr62Zn38	비정질
기지 조성 8	Ti44Cu56	비정질
기지 조성 9	Hf44Cu56	비정질
기지 조성 10	Zr62Cu24Ni8	비정질
기지 조성 11	Zr62Cu8Fe8Co8Ni8	비정질

[0076]

상기 [표 5]는 원소군 TM 과 원소군 E 로만 구성된 기지 조성 1 내지 기지 조성 11의 비정질 형성 여부를 나타낸다. 본 발명에서 비정질 형성 여부를 확인은 X-선 회절 분석 결과가 전형적인 비정질 합금에서 나타나는 할로 패턴(Halo pattern)을 나타내는지 여부를 통해 행하였다. [도 6]은 이러한 분석의 일례로 기지 조성 6에 대해 얻어진 X-선 회절 분석결과를 보여준다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이 기지 조성 6은 전형적인 비정질에서 나타나는 할로 패턴이 얻어졌다. 먼저, 상기 표의 기지 조성 1 내지 기지 조성 3에서 알 수 있는 바와 같이, 상태를 통해 예측한 넓은 액상 안정 영역에서 모두 비정질 합금을 제조할 수 있었다.

[0077]

또한, 기지 조성 4 내지 기지 조성 9는 원소군 TM 및 원소군 E를 구성하는 합금원소를 변화시켜가며, 비정질 형성 가능성을 확인한 결과를 나타낸다. 결과를 통해 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에서 한정된 안정 액상을 형성하는 각 원소군에 포함된 원소들로 구성된 합금들에서 모두 비정질 합금이 양호하게 제조되는 것을 확인할 수 있었다.

[0078]

또한, 기지 조성 10 및 기지 조성 11에서는 전술한 기지 조성 6의 조성에 3주기 전이원소들로 구성된 원소군 E를 다수 치환하더라도 비정질이 양호하게 제조된 것으로 확인할 수 있었다. 단, 이들 합금에서 유사한 3 주기 전이원소가 다수 첨가되더라도 비정질 기지내 다중 원자단위 클러스터를 형성하는 것이 아님을 고분해능 전자현미경 사진을 통해 확인할 수 있었다.

표 6

[0080]

구분	기지 조성	첨가 원소	분율 (at.%)	구조
실시예 1	기지 조성 6	Mg	0.5	비정질
실시예 2	기지 조성 6	Mg	5	비정질
비교예 12	기지 조성 6	Mg	7.5	결정질
실시예 3	기지 조성 6	Sc	2	비정질
실시예 4	기지 조성 6	Y	2	비정질
실시예 5	기지 조성 6	La	2	비정질
실시예 6	기지 조성 6	Ce	2	비정질
실시예 7	기지 조성 6	Pr	2	비정질
실시예 8	기지 조성 6	Nd	2	비정질
실시예 9	기지 조성 6	Sm	2	비정질
실시예 10	기지 조성 6	Gd	2	비정질
실시예 11	기지 조성 6	Dy	2	비정질
실시예 12	기지 조성 6	Ho	2	비정질
실시예 13	기지 조성 6	Er	2	비정질
실시예 14	기지 조성 6	La, Ce, Nd, Pr	2	비정질

[0082]

상기 [표 6]은 기지 조성 6 조성을 기준으로 하여, 원소군 PN의 합금화 원소를 첨가한 결과를 나타낸다. 각 실시예 합금은 전체 합금 원소 대비 각각 0.5 내지 5 at.% 합금화 하였다. 먼저 원소군 PN을 대표하는 Mg을 합금화 한 경우, 실시예 1 및 실시예 2와 같이 최대 5 at.% 합금화 하더라도 양호하게 비정질이 형성됨을 확인할 수 있었다. 단, 비교예 12와 같이 5 at.% 초과로 Mg를 첨가하는 경우, Ni과 Mg간 클러스터가 금속간 화합물 형성의

핵생성을 촉진하여 쉽게 결정화가 일어날 수 있다. 이와 같은 현상은 비단 Mg에서만 발생하는 것은 아니고, 그 구성 원소를 **원소군 PN**의 다른 원소로 확장해 **실시예 3** 내지 **실시예 13** 으로 변화 시키더라도 동일하게 확인할 수 있는 결과였다.

[0083] 또한, La, Ce, Nd 및 Pr 을 등분율로 첨가하여 비정질 합금을 제조한 **실시예 14**에서 알 수 있는 바와 같이, **원소군 PN**의 합금화 원소를 본 발명의 조성 범위에서 1 종에서 다종으로 늘리더라도, 비정질 형성거동에는 차이가 없었다.

표 7

[0084]

구분	기지 조성	첨가 원소	분율 (at.%)	구조
실시예 15	기지 조성 6	Be	0.5	비정질
실시예 16	기지 조성 6	Be	7.5	비정질
실시예 17	기지 조성 6	Be	15	비정질
비교예 13	기지 조성 6	Be	17.5	결정질
실시예 18	기지 조성 6	Al	5	비정질
실시예 19	기지 조성 6	B	5	비정질
실시예 20	기지 조성 6	V	5	비정질
실시예 21	기지 조성 6	Mn	5	비정질
실시예 22	기지 조성 6	Ga	5	비정질
실시예 23	기지 조성 6	Ag	5	비정질
실시예 24	기지 조성 6	In	5	비정질
실시예 25	기지 조성 6	Sn	5	비정질
실시예 26	기지 조성 6	Pb	5	비정질
실시예 27	기지 조성 6	Bi	5	비정질
실시예 28	기지 조성 6	Al, Be, Ag	15	비정질

[0086] 상기 **표 7**은 **기지 조성 6**을 기준으로 하여, **원소군 NP**의 합금화 원소를 첨가한 결과를 나타낸다. 각 실시예 합금은 전체 합금 원소 대비 각각 0.5 내지 15 at.% 합금화 하였다. 먼저 **원소군 NP**를 대표하는 Be을 합금화 한 경우, **실시예 15** 내지 **실시예 17**에서와 같이 최대 15 at.% 합금화 하더라도 양호하게 비정질이 형성됨을 확인할 수 있었다. 단, **비교예 13**과 같이 15 at.% 초과로 Be을 첨가하는 경우, Ti과 Be간 클러스터가 금속간 화합물 형성의 핵생성을 촉진하여 쉽게 결정화가 일어날 수 있다. 이와 같은 현상은 비단 Be에서만 발생하는 것은 아니고, 그 구성 원소를 **원소군 NP**의 다른 원소로 확장해 **실시예 18** 내지 **실시예 27**으로 변화 시키더라도 동일하게 확인할 수 있는 결과였다.

[0087] 또한, Al, Be 및 Ag를 등분율로 합금화하여 비정질 합금을 제조한 **실시예 28**에서 알 수 있는 바와 같이, **원소군 NP**의 합금화 원소를 본 발명의 조성 범위에서 1종에서 다종으로 늘리더라도, 비정질 형성거동에는 차이가 없었다. **도 7**은 본 발명의 **실시예 28**에 대해 투과 전자현미경 사진을 도시한다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 다종의 NP 원소를 첨가하는 경우에도 나노 결정상의 형성 없이 양호하게 비정질이 형성된 것을 확인할 수 있다. 단, 본 발명의 다중 원자단위 클러스터 회복 코어를 가지는 비정질 합금의 경우 일반적인 비정질 합금보다 상대적으로 두꺼운 SAD (Selected Area Diffraction) 회절 패턴을 가지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 다중 원자단위 클러스터 회복 코어를 가지는 비정질 형성시 국부적 조성 편차를 유발함에 기인한다.

[0088] **도 8**은 본 발명의 **실시예 16**의 비정질 구조에 의도적으로 고에너지빔을 집속한 경우에 결정화 거동을 보여주는 고분해능 전자현미경 사진이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이 고에너지빔을 집속하지 않은 영역에 해당하는 본 발명의 비정질 합금은 전형적인 고분해능 이미지를 나타낸다. (**도 8**) (a)의 우측 영역) 단, **도 8** (a), (b)에서 알 수 있는 바와 같이 본 발명의 다중 원자단위 클러스터 회복 코어를 가지는 비정질 합금은 의도적으로 집속된 전자빔 하에서 특이하게도 서로 다른 2가지 결정화 거동 (**도 8**) (b)에 하얀 spot과 주변부 미세한 회색 spot)이 동시에 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 본 발명의 다중의 원자단위 클러스터 회복 코어를 가지는 비정질 합금의 경우 독특한 미세구조적 특징 및 외부자극에의 반응을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0090] 또한, 본 발명의 합금은 **원소군 TM** 및 **원소군 E** 와 모두 양(+)의 혼합열을 가져 TM-E 클러스터 회복 코어와 P 중심 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하는 **원소군 P** 혹은 모두와 음(-)의 혼합열을 가져 TM-E-N 클러스터 회복 코어와 TM-N 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하는 **원소군 N** 을 더 포함하는 것일 수 있다. (이때, TM-E-N 은 각각 원소군 TM, 원소군 E, 원소군 N을 구성하는 원소가 동시에 포함된 원자 클러스터를 의미하며, 마찬가지로

로 TM-N 이란 원소군 TM 과 원소군 N 간에 형성된 클러스터를 의미한다.) 하기 [표 8]의 원소 27 내지 원소 38 은 전술한 원소군 P 및 원소군 N을 구성하는 원소들이다. 이때, 상기 원소들의 경우 과량 합금화되는 경우 쉽게 안정 석출상을 형성하기 때문에, 전체 합금원소 대비 3 at.% 이하로 합금화 하는 것이 바람직하다.

표 9

구분	원자 번호	원소	$\Delta H_{mix, Zr}$ (J/mol)	$\Delta H_{mix, Cu}$ (J/mol)	원소군 구분	구조
원소 27	41	Nb	4	3	P	비정질
원소 28	42	Mo	19	6	P	비정질
원소 29	73	Ta	2	3	P	비정질
원소 30	74	W	22	9	P	비정질
원소 31	6	C	-131	-33	N	비정질
원소 32	7	N	-233	-84	N	비정질
원소 33	14	Si	-84	-19	N	비정질
원소 34	15	P	-127.5	-17.5	N	비정질
원소 35	32	Ge	-72.5	-11.5	N	비정질
원소 36	46	Pd	-91	-14	N	비정질
원소 37	78	Pt	-100	-12	N	비정질
원소 38	79	Au	-74	-9	N	비정질

[0093]

[0095]

[0097]

[0098]

[0099]

상기 설명한 바와 같이 본 발명의 합금은 구성원소간 혼합열 관계의 복잡성을 극대화 하여 다중의 원자단위 클러스터 회복 코어를 형성하는 것이 유리하기 때문에, 본 발명에서 한정된 원소군 TM, 원소군 E, 원소군 PN, 원소군 NP, 원소군 P, 그리고 원소군 N 중 4 종 이상 원소군에서 각각 1 종 이상의 원소가 포함되도록 하여 원소 구성의 복잡성이 극대화된 비정질 합금을 구성하는 경우 3 종 이상의 다수 원자단위 클러스터 회복 코어를 동시에 형성하여 더 바람직하다.

비정질 합금에서 특성 복귀능 최적화

본 단락에서는 상기에서 제조한 비정질 합금에 대해 특성 복귀능을 최적화 하는 단계를 상세히 설명한다. 이때, 특성 복귀 공정은 소재에 다양한 추가적인 외부에너지를 인가함으로써 수행될 수 있다. 단, 본 명세서에서는 상기 실시예 16을 극저온과 고온으로 온도를 변화시켜가며 반복적으로 에너지를 인가하는 Thermo-Cycle 처리 공정을 기반으로 하여 비정질 합금에서 특성 복귀능을 최적화하는 공정 조건을 제시하고자 하였다. 이때, 온도 환경 변화는 (1) 온도 변화에 따른 열에너지 인가 (2) 원자간 결합 팽창-수축의 반복에 의한 국부적 기계 에너지 인가 등의 복합적 환경을 손쉽게 제공할 수 있어, 특성 복귀 공정에 유리하다. 이외에도 외부 에너지 인가가 상술한 열반복 조건에 준하는 수준의 기계적, 전기적, 열적, 자기적 에너지를 포함하는 외력에 의해 수행될 수 있다.

이때, 일반적으로 비정질내 결합은 구성원소의 원자 확산을 통한 자리 교환을 통해 전단변형영역 (Shear Transformation Zone, STZ)의 형성 후 활성화된 STZ 간 연결을 통해 전단띠 (Shear band)가 형성되는 과정으로 발달된다. 따라서 반복응력 하에서 발생한 활성화된 STZ를 소멸시키는 것을 통해, 비정질 합금의 미세구조 회복 및 특성 복귀가 가능하다. 혹은 반대로 외부에너지 인가로 불안정한 비정질 구조에 완화 거동 (Structural relaxation, SR)이 일어나는 경우 국부적 수축거동이 발생하기 때문에 이러한 수축영역을 팽창 시키는 것을 통해 비정질 합금의 미세구조 회복 및 특성 복귀가 가능하다. 이렇듯 비정질 합금에서 사용 환경 하에서 구조 변화는 시편의 초기 상태와 사용 환경 중 변화되는 양상에 따라 달라질 수 있지만, 비정질 합금에서 외부에너지 인가에 의한 국부적 결합 영역 회복 거동은 비정질 구조의 조밀-느슨한 구조간 상호의존성에 의거하여 항상 맞춤형으로 서로 다른 응력 환경에 놓이기 때문에 같은 후처리를 통해서도 달성하는 것이 가능하다. 이때, 비정질 구조 내 활성화된 STZ (혹은 SR)의 상대적인 양은 시차주사열량분석법을 통해 확인할 수 있다. 부연하면, 일반적으로 활성화된 STZ는 높은 에너지 상태를 가지는 것으로 알려져 있기 때문에, 반복적인 사용 후 비정질 기지 내 활성화된 STZ 양이 많아지면, DSC 분석시 결정화 온도 이하의 낮은 온도대에서 완만한 발열반응 곡선이 커지며, 결합 영역을 치유하는 특성 복귀 공정 이후에는 이 곡선의 크기가 줄어드는 현상을 나타낸다.

표 9

구분	특성 복귀 공정 조건				ΔH (J/mol)		비고
	최저 온도 (°C)	최대 온도 (°C)	반복 회수 (회)	유지 시간 (초)	에너지 (E)	변화량 (ΔE)	
조건 1	-	-	-	-	-100.3	-	as-cast
조건 2	-	-	-	-	-5.8	-	relaxed
조건 3	-	-	-	-	-408.5	-	fatigued
시험 조건 (특성 복귀 비정질 금속 - 실시예 16)							
조건 4	-20	100	30	60	-376.5	32.0	-
조건 5	-50	100	30	60	-222.7	185.8	-
조건 6	-100	100	30	60	-149.7	258.8	-
조건 7	-200	100	30	60	-130.6	277.9	-
조건 8	-100	25	30	60	-315.2	93.3	-
조건 9	-100	150	30	60	-135.6	272.9	-
조건 10	-100	200	30	60	-139.8	268.7	-
조건 11	-100	100	1	60	-374.7	33.8	-
조건 12	-100	100	5	60	-175.2	233.3	-
조건 13	-100	100	100	60	-137.6	270.9	-
조건 14	-100	100	30	10	-284.3	124.2	-
조건 15	-100	100	30	20	-153.9	254.6	-
조건 16	-100	100	30	300	-159.2	249.3	-
비교 조건 (일반 비정질 금속 - 기지 조성 2)							
조건 17	-	-	-	-	-321.8	-	기지 조성 2 (fatigued)
조건 18	-100	100	30	60	-274.7	47.1	기지 조성 2

[0102]

[0103]

이때, **조건 1**은 **실시예 16**을 제조한 직후에 DSC를 측정한 결과를 나타낸다. 이와 같은 비정질 합금을 유리전이 온도의 70 % 이상의 온도에서 열처리 하게 되면, 합금 제조 시에 형성된 STZ 영역이 줄어들며, DSC 분석시 결정화 온도 이하의 낮은 온도대에서 완만한 발열반응을 나타내는 에너지 영역의 ΔH 값이 작아진다. 즉, 이 구간에서 ΔH 값의 변화를 확인함으로써, 합금의 비정질 구조를 미루어 짐작할 수 있다. 이 때의 ΔH 값은 **[도 9]**에 나타난 것과 같은 DSC 커브의 결정화 온도 이전 발열 Peak 면적을 계산하여 구한다.

[0104]

부연하면, **실시예 16**의 조성을 갖는 시편을 제조하는 경우, 상기 **[표 9]**에 나타난 것과 같이 약 -100 J/mol 의 ΔH 값을 보이게 된다. 이 에너지는 비정질 형성 중에 필연적으로 발생하는 liquid-like 영역에 의한 것으로 판단할 수 있다. 하지만, 이와 같은 합금을 해당 합금의 유리 전이 온도의 약 0.8 배인, 350 °C에서, 10 분간 열처리 하면, 이 값이 매우 작아져, 0 에 근접하게 된다. (**[도 9]**의 빨간 선, **조건 2**) 하지만 이와 같은 소재가 사용 환경에서 응력을 받으면, STZ의 양을 증가시키는 경우 ΔH가 증가하게 된다. 이에 대한 검증을 위해, 본 발명에서는 개발된 합금에 대해 임계 변형 이내의 변형된 시편을 회복처리 공정 조건을 달리하여 후처리 후 피로 파괴 테스트를 수행하였다. 그 결과, 피로 테스트 사이클이 증가함에 따라 합금 내의 STZ 영역이 증가하며, DSC 분석시 결정화 온도 이하의 낮은 온도대에서 완만한 발열반응을 나타내는 에너지 영역의 ΔH가 약 408.5 J/mol로 As-cast 상태에 비해 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. (**[도 9]**의 파란선, **조건 3**) 이러한 결과는 특성 복귀능의 효과적 제어를 위해 상기 구조안정화 열처리를 적극적으로 활용하는 것이 필요함을 의미한다.

[0106]

하기에서는 상기 **[표 9]**의 **조건 4** 내지 **조건 16**을 기준으로 본 발명의 특성 복귀 공정 조건을 한정한다. 이 때 특성 복귀 공정은 상기의 피로 응력이 집중되어 STZ 영역이 극대화된 소재에 특정 시간(유지 시간)동안, 저온 환경(최저 온도)에서 고온 환경(최대 온도)을 반복적으로 가하여 수행되었다. 이때, STZ 영역의 상대적 변화는 ΔH 값으로 확인하였으며, 이 값은 **조건 3** 에서의 값을 기준으로 그 크기(변화량, ΔE)을 평가하였다.

[0107]

먼저 **조건 4** 내지 **조건 7** 은 특성 복귀 공정의 최저 온도를 변화시켜가며 결과를 확인한 것이다. 표에 나타난 것과 같이 최저 온도가 -20 °C 수준으로 너무 높아 소재에 에너지를 충분히 인가할 수 없는 경우, 그 ΔE가 32 J/mol 수준이었으나, 최저 온도를 -50 °C 이상으로 낮춤에 따라, 그 효과가 증대되어, 185.8 이상의 ΔE 값을 보였다. 이는 **조건 1**의 as-cast 합금과 **조건 3**의 fatigued 합금 간의 ΔE인 308.2 J/mol의 50 % 이상으로, 큰

특성 복귀능을 보인다고 할 수 있다. 따라서, 본 발명에 의한 공정조건의 최저 온도는 -50 °C 이하로 하는 것이 바람직하다. 이때, 두 에너지의 차이는 308.2 J/mol로 결정되는 것이 아니며, 합금계 별로 특성이 변화한다. 이 기준 값을 하기에서는 ΔE_c 로 표기하며, 본 발명에서는 각 공정에서 발생한 에너지 ΔE와 ΔE_c 의 비율(백분율)을 특성 복귀율로 정의하였다.

[0109] 다음으로 **조건 8 내지 조건 10**은 공정의 최대 온도를 변화한 결과를 나타낸다. 이 결과에서 역시, 최대 온도가 상온 수준으로 너무 낮은 경우에는 ΔE가 매우 작게 발생하기 때문에, 최소 100 °C 이상의 온도에서 처리를 수행하는 것이 바람직하다. 다만, 각 합금 별로 결정되는 유리 천이 온도의 0.7 이상에서 특성 복귀 공정을 행하는 경우에는 구조 완화 (Structural relaxation)가 일어나 **조건 2**와 같은 상태가 될 수 있기 때문에, 이 온도 이하에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0110] 다음으로, **조건 11 내지 조건 13**은 이와 같은 특성 복귀 공정의 반복 회수를 제어한 결과를 나타낸다. 이때 반복 회수는 상온에서 준비된 합금을, 저온 조건에서 고온 조건으로 1 회 옮긴 후, 상온까지 공랭한 것을 의미한다. 결과를 통해 알 수 있듯이, 반복 회수가 5 회 미만으로 적은 경우에는 특성 복귀에 거의 효과가 없는 것으로 나타났으며, 최소 5 회 이상 반복하는 경우에만 ΔE_c 의 50 % 이상 값을 보이는 것으로 나타났다.

[0111] 마지막으로 **조건 14 내지 조건 16**은 특성 복귀 공정의 유지 시간을 제어한 결과이다. 유지 시간의 경우, 다른 변수 대비 그 영향력이 적었으나, 유지 시간이 20 초 미만으로 짧은 경우에는 시편 전체에 전도를 통한 온도의 안정화가 미흡하여 그 공정의 효율이 매우 감소하였다. 따라서 특성 복귀 공정의 1 회당 시간은 최소 20 초 이상으로 한정하는 것이 바람직하다. 또한, 준안정 상인 비정질 합금을 너무 장시간 고온에 유지하는 경우, 원하지 않는 구조완화 거동이 일어나거나 결정상이 형성될 수 있기 때문에, 1 시간 이상의 공정 수행은 바람직하지 않다.

[0112] 한편, **조건 17 및 조건 18**은 **기지 조성 2**의 비정질 합금에서 피로파괴 후 피로변형 영역 (**조건 17**)과 **조건 17** 시편에 대해 **조건 6**을 적용하여 특성 복귀 공정을 수행한 후 (**조건 18**) 열분석을 행한 결과이다. 결과에서 알 수 있듯이, **실시예 16** 시편에서는 특성 복귀율이 83 % 이상 발생한 특성 복귀 공정 (**조건 6**)을 적용했음에도 불구하고, **기지 조성 2** 조성에 대해서는 15 % 수준으로 낮은 정도로 특성 복귀가 이루어진 것을 확인할 수 있다.

[0113] 이를 통해, 고효율 특성 복귀 거동은 기존 비정질 합금에서 일반적으로 발견되는 것이 아니며, 다중 원자단위 클러스터 회복 코어를 가진 본 발명의 합금계에서만 한정적으로 가능한 것으로 알 수 있다. 본 명세서에서는 실험상 편의를 위해서 **실시예 16**의 합금을 대표합금으로 선정하여, 특성 복귀 최적화 공정을 한정하였으나, 본 발명의 합금이 다중 원자단위 클러스터 회복 코어를 가진 유사한 비정질 구조를 가지기 때문에, 개발된 모든 조성에서 이와 같은 현상이 발생하는 것으로 인식해야 한다.

[0115] 한편 하기 **[표 10]**에 나타난 바와 같이, 본 발명의 합금 조성에 **원소군 P** 혹은 **원소군 N**의 원소가 합금화 되더라도, 그 특성 복귀능이 유지되거나 향상되는 것을 확인할 수 있다.

표 10

[0116]

구분	합금 조성			공정 조건	ΔH (J/mol)	
	기지 조성	합금화 원소	분율 (at.%)		에너지 (E)	변화량 (ΔE)
조건 19	실시예 16	Nb	3	조건 6	-147.02	261.48
조건 20	실시예 16	Pd	3	조건 6	-151.13	257.37

[0118] **[도 10]**은 본 발명의 **실시예 16** 합금 as-cast 시편 (**조건 1**)과 최대 피로 변형의 50 % 변형 후 **조건 6**의 회복 처리를 반복적으로 진행한 시편에 대해 피로시험을 행한 결과를 나타낸다. 도면은 피로 파괴 사이클 수에 따라, 소재의 저항이 변화하는 것을 나타낸 것이다. 이때, 결함이 커져 피로 크랙이 발생하여 점진적으로 진파하게 되면 재료의 저항이 급격하게 증가하게 된다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이, **실시예 16**의 as-cast 시편 (**조건 1**)의 경우, 약 14,000 회 정도의 피로 응력을 받은 후 파단에 이르렀음을 확인할 수 있다. 특히 약 10,500 회 지점 (= 파단 Cycle의 75 % 지점)이상의 경우 내부 결함의 급격한 증가를 통해 저항이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 점에 착안하여 본 발명에서는 해당 합금을 파단 사이클 수의 50 % 인 7,000 회 까지만 피로 응력을 가한 후(빨간색), **조건 6**의 특성 복귀 공정을 수행하였다. 이와 같이 개발된 비정질 합금에 대해 반복적으로 회복처리를 수행하는 경우, 원래 소재 수명인 14,000회를 넘어서 20,000회 이상 변형 되는 것을 확인할 수 있다.

수 있었다(파란색). 따라서, 본 발명에 의한 특성 복귀 공정을 반복적으로 수행함을 통해, 소재에 발생한 피로 변형 영역을 효과적으로 제거하여 장수명화 할 수 있음을 확인하였다.

[0120] 이 때, 상기와 같이 설명한 특성복귀능을 가지는 비정질 합금의 특성 최적화를 위하여, 제조된 합금을 2단 열처리 하여 제조할 수 있다. 전술한 2단 열처리는, 급랭되어 제조된 비정질 합금에 대하여, 제 1단계인 구조안정화 열처리 (Relaxation treatment, 이하 RX-treatment) 단계; 및 제 2단계인 특성복귀 후처리 (Resetting treatment, 이하 RS-treatment) 단계를 포함한다.

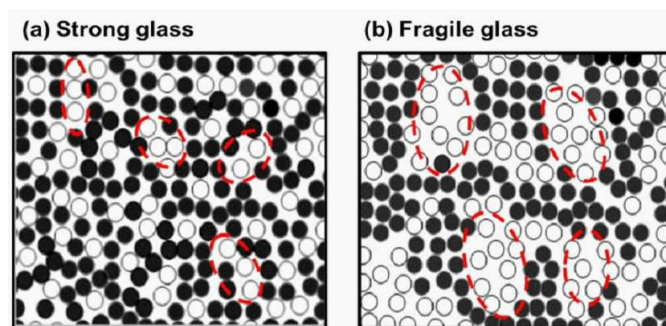
[0121] 이때, 1단계의 구조안정화 열처리란, 비정질 합금을 비정질 천이온도 이하에서 열처리함으로써, 응고 시 필수적으로 형성되는 연점을 완전히 없앤 것일 수 있다. 실제로 본 발명에 의한 [도 9]에 나타난 바와 같이, 제조된 직후의 합금(조건 3)을 열처리 하는 경우, 조건 2와 같이 그 내부에 존재하는 에너지가 모두 사라지는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 1단계 열처리는, 각 합금 조성마다 정해지는 비정질 천이온도 미만, 그리고 비정질 천이온도의 70 % 이상 ($0.7T_g$)에서 열처리 한 것일 수 있다. 이때, 이와 같은 열처리의 경우 비정질이 가지는 준안정성 때문에, 너무 장시간 수행되는 경우, 결정화가 발생할 수 있어 60 분 이하로 수행되는 것이 유리하며, 소재의 열전달을 고려하여 10초 이상 수행되는 것이 유리하다.

[0123] 한편, 이와 같이 1단계 열처리 된 합금의 내부 연점 증대 혹은 준안정성의 극대화를 위하여, 상기 합금을 다시 2단계 열처리인 특성복귀 후처리를 수행한 것일 수 있다. 특성복귀 후처리는 소재 자체의 내부 에너지를 증대시키는 역할을 하며, 특성 복귀 공정의 효율을 극대화 할 수 있다. 이와 같은 특성복귀 후처리는 소재 결정화 혹은 파단을 피하는 수준에서, 소재에 에너지 인가가 가능한 기계 변형, 열출입 사이클, 전기에너지, 자기에너지 인가 등을 포함한 방식에 의해 수행될 수 있다. 이와 같이 에너지를 인가하는 경우, [도 9]의 조건 3 및 6에서와 같이, 그 내부 에너지가 증대 될 수 있다. 부연하면, 외부 에너지 인가가 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 이하인 환경과 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 이상인 환경을 최소 20초 이상 교대로 작동시키는, 열반복 공정 (Thermo-cycling Process)을 5 회 이상 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 또한, 이와 같은 2단계의 처리 공정을 위한 외부 에너지 인가가 상술한 열반복 조건에 준하는 수준의 기계적, 전기적, 열적, 자기적 에너지를 포함하는 외력에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

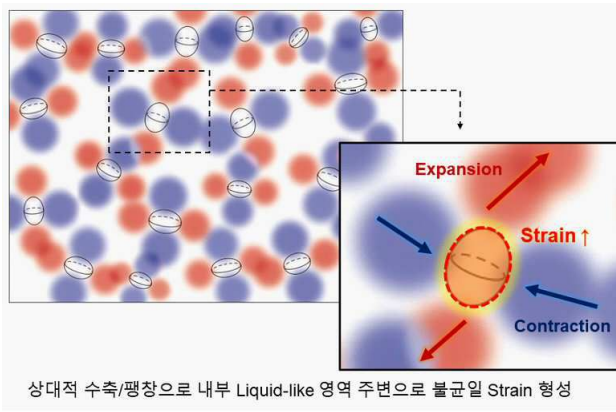
[0125] 이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 특정 실시예가 아니라 특허 청구 범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



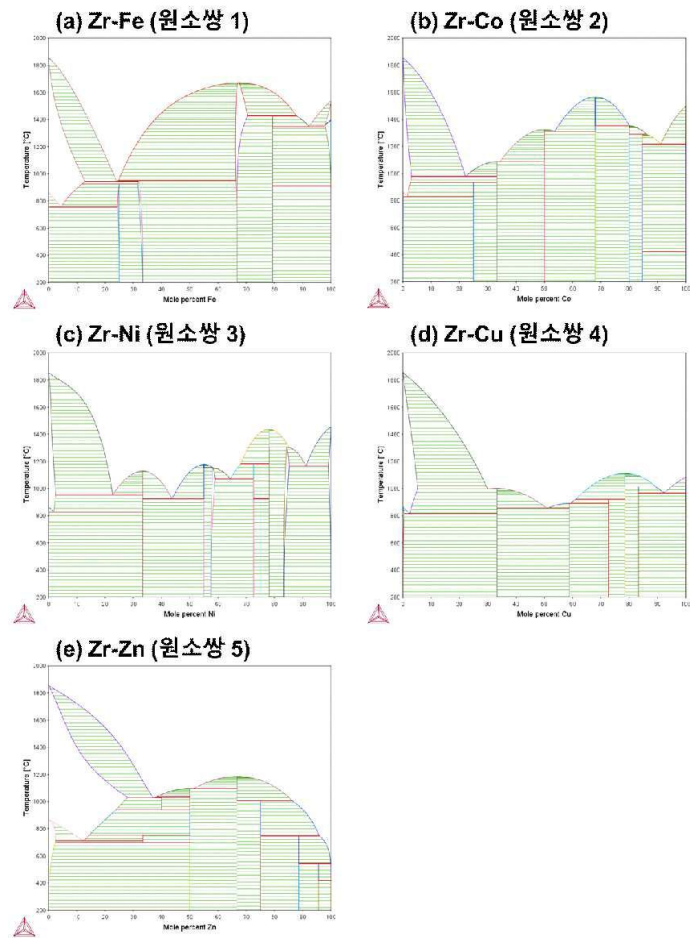
도면2



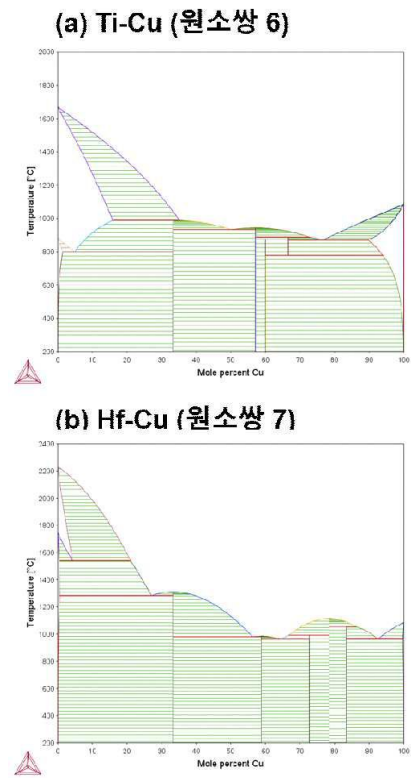
도면3



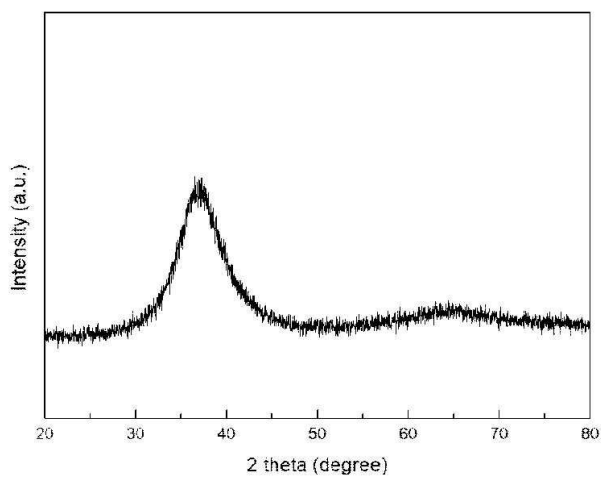
도면4



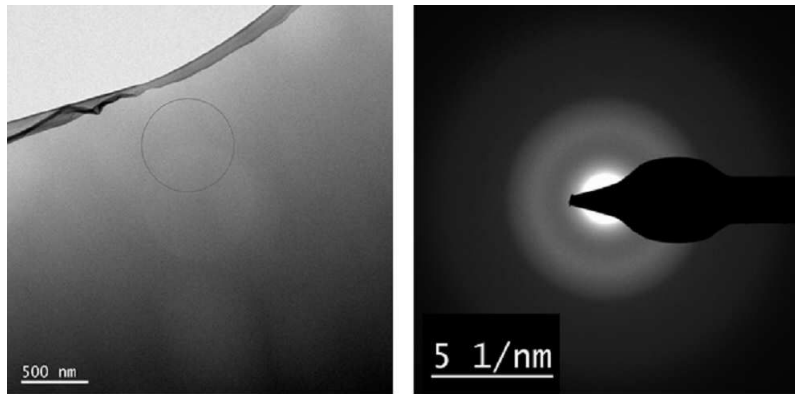
도면5



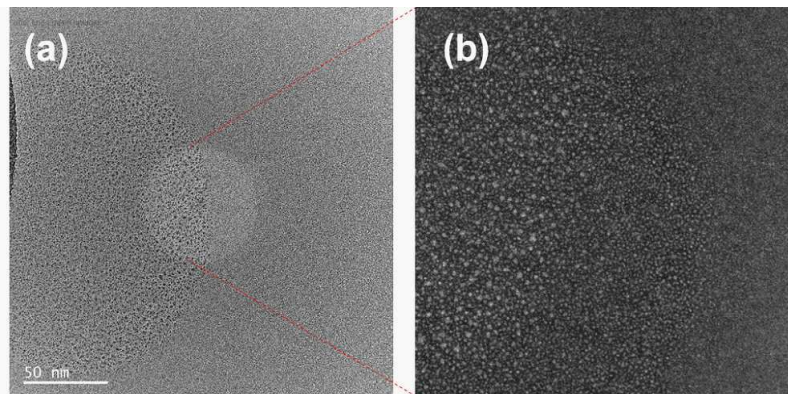
도면6



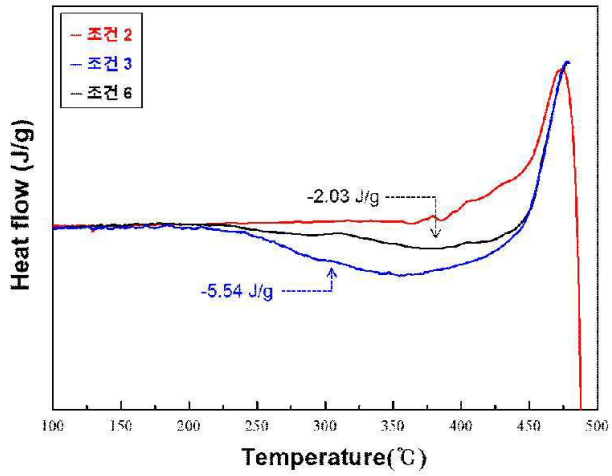
도면7



도면8



도면9



도면10

