



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월13일
(11) 등록번호 10-2727774
(24) 등록일자 2024년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 45/10 (2006.01) C22C 1/04 (2023.01)
C22C 16/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 45/10 (2013.01)
C22C 1/0458 (2023.01)
(21) 출원번호 10-2022-0039117
(22) 출원일자 2022년03월29일
심사청구일자 2022년03월29일
(65) 공개번호 10-2023-0140232
(43) 공개일자 2023년10월06일
(56) 선행기술조사문헌
JP2005350720 A*
Possible influence of quenched-in nuclei on quasicrystal formation in mechanically alloyed Zr57Ti8Nb2.5Cu13.9Ni11.1Al17.5 glassy powder(Materials Research Society, 2004) 1부.*
JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH. 2004. VOL.19. NO.8. 2211-2215 PAGES
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(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 피씨알

전체 청구항 수 : 총 17 항

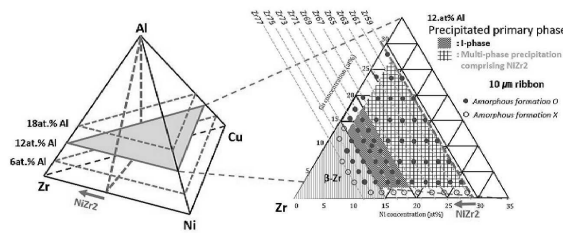
심사관 : 이상훈

(54) 발명의 명칭 치유가능 초소성 비정질 합금

(57) 요약

본 발명은 치유가능 초소성 비정질 합금에 관한 것으로, 구체적으로는 Zr-Cu-Ni-Al 합금의 조성 한정 및 첨가원소 제어를 통해 비정질 기지내 십이면체 급랭 핵 준결정 클러스터가 형성되도록 비정질 구조의 복잡성을 극대화하여 초소성 거동 및 독특한 치유가능 거동을 나타낼 수 있는 치유가능 초소성 비정질 합금에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C22C 16/00 (2013.01)

곽민경
서울특별시 관악구 관악로 1

(72) 발명자
류옥하
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교
이명준
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711159030
과제번호	2019M3D1A1079215
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	지능형 자가변환 기반 자가치유 센테니얼 합금 합성기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

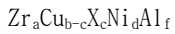
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 치유가능 초소성 비정질 합금으로서,

[화학식 1]



상기 X는 첨가 원소이고, Zr, V, Ir, Mo, Pd, Nb, Ta, Au, Ag, Ti, Hf 및 Pt로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이며,

상기 b-c는 2 이상 29 이하이고,

상기 c는 1 이상 10 이하이며,

상기 d는 2 이상 29 이하이고,

상기 f는 6 이상 18 이하이며,

상기 a는 100-(b+d+f)이고,

상기 첨가원소가 Zr인 경우, 상기 Zr의 함량은 68 at.% 초과 73 at.% 이하이고, 상기 Ni의 함량은 2 at.% 이상 24 at.% 이하이며, 상기 Cu의 함량은 2 at.% 이상 24 at.% 이하이고, 상기 Al의 함량은 6 at.% 이상 18 at.% 이하인 것이며,

상기 첨가원소가 Zr 이외의 원소인 경우, 상기 Zr의 함량은 59 at.% 이상 68 at.% 이하이고, 상기 Ni의 함량은 2 at.% 이상 29 at.% 이하이고, 상기 Cu의 함량은 2 at.% 이상 29 at.% 이하이며, 상기 Al의 함량은 6 at.% 이상 18 at.% 이하인 것이고,

상기 Ni 및 상기 Zr은 클러스터를 형성하고,

상기 첨가원소 및 상기 클러스터는 십이면체 급랭 핵(Icosahedral Quenched-in Nuclei, IQN) 준결정 클러스터를 형성하며,

상기 첨가원소의 반지름은 상기 Zr의 원자 반지름에 대하여 75 % 이상 105 % 이하인 것인 치유가능 초소성 비정질 합금.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 용탕의 냉각과정의 임계냉각속도는 10^0 K/s 이상 10^6 K/s 이하인 것인 치유가능 초소성 비정질 합금.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 X는 V, Mo, Nb, Ta, Ag, Ti 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것인 치유가능 초소성 비정질 합금.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 화학식 1의 X에 대하여 하기 수학적 1을 만족하는 것인 치유가능 초소성 비정질 합금:

[수학적 1]

$$1/3 \cdot \text{Ti의 at.}\% + 1/3 \cdot \text{Nb의 at.}\% + 1/3 \cdot \text{Ta의 at.}\% + 1/3 \cdot \text{Mo의 at.}\% + 1/7 \cdot \text{V의 at.}\% + 1/7 \cdot \text{Hf의 at.}\% + 1/6 \cdot \text{Ag의 at.}\% \geq 1.0 .$$

청구항 8

청구항 3에 있어서,

상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 상기 용탕의 두께가 10 μm 이상 20 mm 이하인 것인 치유가능 초소성 비정질 합금.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 초소성 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 임계냉각속도는 10⁰ K/s 이상 10³ K/s 이하인 것인 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 첨가원소가 Zr인 경우,

상기 Zr의 함량은 68 at.% 초과 70 at.% 이하이고, 상기 Ni의 함량은 5 at.% 이상 21 at.% 이하이며, 상기 Cu의 함량은 5 at.% 이상 21 at.% 이하이고, 상기 Al의 함량은 6 at.% 이상 18 at.% 이하인 것인 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 첨가원소가 Zr 이외의 원소인 경우,

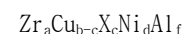
상기 Zr의 함량은 59 at.% 이상 68 at.% 이하이고, 상기 Ni의 함량은 5 at.% 이상 26 at.% 이하이고, 상기 Cu의 함량은 5 at.% 이상 26 at.% 이하이며, 상기 Al의 함량은 6 at.% 이상 18 at.% 이하인 것인 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금은 화학식 2인 것인 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금:

[화학식 2]



상기 X는 V, Mo, Nb, Ta, Ag, Ti 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이며,

상기 b-c는 5 이상 26 이하이고,

상기 c는 1 이상 8 이하이며,
 상기 d는 5 이상 26 이하이고,
 상기 f는 6 이상 18 이하이며,
 상기 a는 $100-(b+d+f)$ 이다.

청구항 13

청구항 12에 있어서,
 상기 화학식 2의 X에 대하여 하기 수학식 2를 만족하는 것인 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금:

[수학식 2]

$$1/3 \cdot \text{Ti의 at.\%} + 1/3 \cdot \text{Nb의 at.\%} + 1/3 \cdot \text{Ta의 at.\%} + 1/3 \cdot \text{Mo의 at.\%} + 1/7 \cdot \text{V의 at.\%} + 1/7 \cdot \text{Hf의 at.\%} + 1/6 \cdot \text{Ag의 at.\%} \geq 1.0 .$$

청구항 14

청구항 9에 있어서,
 상기 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 상기 용탕의 두께가 1 mm 이상 20 mm 이하인 것인 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금.

청구항 15

청구항 1에 있어서,
 상기 클러스터는 Zr_2Ni 인 것인 치유가능 초소성 비정질 합금.

청구항 16

청구항 15에 있어서,
 상기 클러스터는 상기 Ni와 상기 Zr이 다면체를 이루며, 상기 Ni이 상기 다면체의 중심에 배치되는 것인 치유가능 초소성 비정질 합금.

청구항 17

청구항 16에 있어서,
 상기 다면체는 십이면체인 것인 치유가능 초소성 비정질 합금.

청구항 18

청구항 1에 있어서,
 상기 첨가원소의 반지름은 0.120 nm 이상 0.169 nm 이하인 것인 치유가능 초소성 비정질 합금.

청구항 19

청구항 1에 있어서,
 상기 치유가능 초소성 비정질 합금은 기계적 에너지, 전기적 에너지, 열적 에너지, 자기적 에너지 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함하는 외부 에너지 인가에 의해 소성변형 영역이 회복되는 것인 치유가능 초소성 비정질 합금.

청구항 20

청구항 19에 있어서,
 상기 외부에너지가 열적 에너지인 경우,

상기 열적 에너지 인가는 -50 °C 이하인 환경과 100 °C 이상인 환경을 20초 이상의 시간 동안 교대로 수행하는 열반복 공정인 것인 치유가능 초소성 비정질 합금.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 치유가능 초소성 비정질 합금에 관한 것으로, 구체적으로는 Zr-Cu-Ni-Al 합금의 조성 한정 및 첨가원소 제어를 통해 비정질 기지내 십이면체 급랭 핵 준결정 클러스터가 형성되도록 비정질 구조의 복잡성을 극대화하여 초소성 거동 및 독특한 치유가능 거동을 나타낼 수 있는 치유가능 초소성 비정질 합금에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 비정질 합금은 결정질 금속 소재에 대하여 높은 강도 및 탄성 한계(약 2%)를 가지며 우수한 물성으로 인하여 고품질 구조용 소재에 널리 활용되고 있다.

[0003] 그러나, 비정질 재료는 비정질 전이 온도 이하에서 연성이 거의 나타나지 않으며 낮은 파괴 인성(Toughness)로 인하여 기계적 신뢰성의 한계로 상용화에 제약이 있다. 비정질 합금의 연성을 향상하기 위하여 후처리공정으로 재료에 변형을 가하여 전단띠를 형성하거나 국부적으로 구조 팽창(Dilatation)을 야기하는 방법이 활용되고 있으나 그 구조가 가지는 특성상 연성 증가 정도는 극히 적으며 재료 강도의 열화를 동반하기 때문에 구조용 소재에 필수적인 특성인 피로파괴 강도 및 인성 저하를 야기하게 되어 활용이 제한적이다.

[0004] 따라서, 본 발명에서는 결정질과 유사한 초소성 거동을 가지면서도 독특한 치유가능 특성을 부여하여 비정질 합금의 기계적 안정성과 사용수명을 획기적으로 개선한 비정질 합금을 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 중주기 배열구조 (Medium-range orders) 클러스터를 가진 벌크 비정질 합금이 상대적으로 우수한 연신 특성을 갖는 것으로부터, Zr-Cu-Ni-Al 4원계 합금 기반으로 조성 정밀 제어 및 첨가원소 제어를 통해 Zr 함량이 많은 조성에서 비정질 기지내 십이면체 급랭 핵(Icosahedral Quenched-in Nuclei, IQN)을 형성하도록 하여 비정질 구조의 복잡성을 극대화하여, 결정질과 유사한 초소성 거동을 가지면서도 독특한 치유가능 특성을 부여하여 비정질 합금의 기계적 안정성과 사용수명을 획기적으로 개선한 비정질 합금을 제공하는 것이다.

[0006] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시상태는 Zr, Cu, Ni, Al 및 첨가원소를 포함하며, 상기 Ni 및 상기 Zr은 클러스터를 형성하고, 상기 첨가원소 및 상기 클러스터는 십이면체 급랭 핵(Icosahedral Quenched-in Nuclei, IQN) 준결정 클러스터를 형성하며, 상기 첨가원소의 반지름은 상기 Zr의 원자 반지름에 대하여 75 % 이상 105 % 이하인 것인 치유가능 초소성 비정질 합금을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 일 실시상태에 따른 치유가능 초소성 비정질 합금은 상온에서도 결정질과 유사한 초소성 거동을 나타내 기계적 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 일 실시상태에 따른 치유가능 초소성 비정질 합금은 극한 사용 환경에서 국부적 변형이 전단띠 (Shear band) 형성에 의한 소성 변형 영역까지 발생될 경우에도, 외부에너지 인가에 의한 치유를 통해 특성을 회복할 수 있어 소재의 장수명화를 도모할 수 있다.

[0010] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서 및 첨부된 도면

으로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 Zr-Cu-Ni-Al 4 원계 합금군에서 Al의 함량이 12 at.%인 Zr-enrich 영역 상태도에 대하여 임계냉각속도 (Critical cooling rate)가 10^6 K/s 이하로 10 μ m 이상의 비정질 형성이 가능한 조성범위 및 열처리시 석출되는 초석상을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 총 73 개의 주기율표내 원소들에 대해 원자번호와 함께 원자반경이 작은 것부터 큰 순서로 나열한 도면이다.
- 도 3은 Zr-Cu-Ni-Al 4 원계 합금군에서 Al의 함량이 12 at.%인 Zr-enrich 영역 상태도에 대하여 임계냉각속도 (Critical cooling rate)가 10^3 K/s 이하로 1 mm 이상의 벌크 비정질 형성이 가능한 조성범위 및 열처리시 석출되는 초석상을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시상태인 $Zr_{63}Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al_{12}$ 조성에 대하여 첨가원소 (X)인 Nb를 3 at.%로 첨가한 경우, 6 at.%로 첨가한 경우 및 9 at.%로 첨가한 경우로 제작한 100 μ m 판상의 시차주사열량분석 결과 및 열처리를 진행한 후 X-선 회절분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시상태인 2 mm 봉상으로 제조한 $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성에 대한 X-선 회절분석 결과(a) 및 시차주사열량분석 (Differential Scanning Calorimetry, DSC 분석) 결과와 첫번째 결정화 거동까지 열처리 진행 후 X-선 회절분석 결과(b)를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 발명의 일 실시상태인 2 mm 봉상으로 제조한 $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성에 대해 주조 시편과 주조 후 10 회의 치유 사이클을 거친 시편의 시차주사열량분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 발명의 일 실시상태인 2 mm 봉상으로 제조한 $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성에 대한 압축실험 결과를 나타낸 그래프 및 압축실험 전후의 시편 사진이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시상태인 $Zr_{63}Cu_{14.5-c}Nb_cNi_{10.5}Al_{12}$ 조성에 대하여 첨가원소 (X)인 Nb를 첨가하지 않은 경우, 3 at.%로 첨가한 경우 및 9 at.%로 첨가한 경우로 제작한 2 mm 봉상시편의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시상태인 $Zr_{63}Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al_{12}$ 조성에 대하여 첨가원소 (X)인 Nb를 첨가하지 않은 경우 및 3 at.%로 첨가한 경우로 제작한 2 mm 봉상 시편의 시차주사열량분석 결과(a) 및 첫번째 결정화 거동까지 열처리를 진행한 후 X-선 회절분석 결과(b)를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시상태인 $Zr_{63}Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al_{12}$ 조성의 대하여 첨가원소 (X)인 Nb를 첨가하지 않은 경우 및 3 at.%로 첨가한 경우로 제작한 2 mm 봉상 시편의 압축실험 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시상태인 2 mm 봉상으로 제조한 $Zr_{63}Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al_{12}$ 조성의 대하여 주조 시편, 50 % 변형 후 시편, 그리고 50 % 변형 후 10 회의 치유 사이클을 거친 시편의 시차주사열량분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 본원 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 있음을 의미한다.
- [0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, "at.%" 는 원자 개수의 조성비율을 의미하는 것일 수 있다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, "벌크" 는 1 mm 이상 두께를 가지거나 임계냉각속도 10^3 K/s 이하의 비정질 형성능을

가지는 것을 의미할 수 있다.

- [0018] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0020] 본 발명의 일 실시상태는 Zr, Cu, Ni, Al 및 첨가원소를 포함하며, 상기 Ni 및 상기 Zr은 클러스터를 형성하고, 상기 첨가원소 및 상기 클러스터는 십이면체 급랭 핵(Icosahedral Quenched-in Nuclei, IQN) 준결정 클러스터를 형성하며, 상기 첨가원소의 반지름은 상기 Zr의 원자 반지름에 대하여 75 % 이상 105 % 이하인 것인 치유가능 초소성 비정질 합금을 제공한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, “클러스터”는 상기 Ni 및 상기 Zr가 형성하는 것을 의미하고, “준결정 클러스터”는 십이면체 급랭 핵(Icosahedral Quenched-in Nuclei, IQN) 준결정 클러스터로서 상기 첨가원소 및 상기 클러스터에 의하여 형성된 것을 의미할 수 있다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, “벌크”는 1 mm 이상 두께를 가져 기계적 변형시 취성이 나타나는 경계 두께 이상의 비정질 형성능을 가지는 것을 의미할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시상태에 따른 치유가능 초소성 비정질 합금은 상온에서도 결정질과 유사한 초소성 거동을 가져 기계적 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시상태에 따른 치유가능 초소성 비정질 합금은 국부적 변형이 전단파 형성에 의한 소성 변형 영역까지 발생될 경우에도, 십이면체 급랭 핵의 치유 코어 역할로 외부 에너지인가에 의한 치유를 통해 특성을 회복할 수 있어 소재의 장수명화를 도모할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 비정질 합금은 Zr, Cu, Ni, Al 및 첨가원소를 포함한다. 상술한 것과 같이 상기 치유가능 초소성 비정질 합금이 Zr, Cu, Ni, Al 및 첨가원소를 포함함으로써, 후술하는 것과 같이 상기 Zr과 상기 Ni 간에 클러스터를 형성하며 Zr 함량이 많은 조성에서 상기 클러스터가 십이면체 급랭 핵(Icosahedral Quenched-in Nuclei, IQN)을 형성하도록 하여 비정질 구조의 복잡성을 극대화하여, 결정질과 유사한 초소성 거동을 가지면서도 독특한 치유가능 특성을 나타내도록 구현할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 비정질 합금에 포함되는 상기 Zr과 별개로 상기 첨가원소로 Zr이 사용되는 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 치유가능 초소성 비정질 합금에 포함되는 상기 Zr과 별개로 상기 첨가원소로 Zr이 사용됨으로써, 기지내 상기 Ni 및 상기 Zr만으로 형성된 클러스터(Principle cluster)를 형성하는 조건에서 클러스터의 안정성을 제어하여 십이면체 급랭 핵 준결정 클러스터를 형성하여 비정질 구조의 복잡성을 극대화하여, 결정질과 유사한 초소성 거동을 가지면서도 독특한 치유가능 특성을 나타내도록 할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 비정질 합금은 상기 Ni 및 상기 Zr이 클러스터를 형성한다. 구체적으로 상기 치유가능 초소성 비정질 합금은 상기 Ni 및 상기 Zr이 주로 연결되어 클러스터(Principle cluster)를 형성한다. 상술한 것과 같이 상기 Ni 및 상기 Zr이 클러스터를 형성함으로써, 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 내부에 비정질 구조의 복잡성을 증가시킬 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 비정질 합금은 첨가원소 및 상기 클러스터가 십이면체 급랭 핵(Icosahedral Quenched-in Nuclei, IQN) 준결정 클러스터를 형성한다. 구체적으로 상기 치유가능 초소성 비정질 합금은 상기 Ni 및 상기 Zr으로 형성된 클러스터(Principle cluster) 사이에 첨가원소가 배치되어 상기 클러스터를 연결하며, 상기 클러스터들이 상기 첨가원소(Glue atom)에 의해 십이면체 급랭 핵(Icosahedral Quenched-in Nuclei, IQN) 준결정 클러스터를 형성하여 상온에서도 결정질과 유사한 초소성 거동을 가지면서도 독특한 치유가능 특성을 나타내도록 할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 첨가원소의 반지름은 상기 Zr의 원자 반지름에 대하여 75 % 이상 105 % 이하인 것이다. 구체적으로 상기 첨가원소의 반지름은 상기 Zr의 원자 반지름에 대하여 76 % 이상 104 % 이하, 77 % 이상 103 % 이하, 78 % 이상 102 % 이하, 79 % 이상 101 % 이하, 80 % 이상 102 % 이하, 81 % 이상 101 % 이하, 82 % 이상 100 % 이하, 85 % 이상 97 % 이하, 88 % 이상 95 % 이하 또는 89 % 이상 93 % 이하인 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 첨가원소의 반지름은 상기 Zr의 원자 반지름에 대하여 90.2 % 인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 첨가원소의 반지름이 상기 Zr의 원자 반지름에 대하여 75 % 이상 105 % 이하인 것으로 구현함으로써, 상기 첨가원소가 상기 Ni 및 상기 Zr으로 형성된 클러스터(principle cluster) 사이를 효과적으로 접착하게 할 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 첨가원소의 반지름을 상기 Zr의 원자 반지름에 대하여 75 % 이상 105 % 이하로 조절함으로써, 상기 첨가원소의 반지름이 과도하게 커 하나의 첨가원소에 상기 클러스터가 과하게 접착하

여 결정화가 급속히 진행되는 것을 방지하며, 상기 첨가원소의 반지름이 작아 상기 클러스터가 연결되지 않는 것을 방지할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 첨가원소는 Zr, V, Ir, Mo, Re, Pd, Nb, Ta, Au, Ag, Ti, Hf 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것일 수 있다. 구체적으로 하기 표 1은 첨가원소에 이상적인 원자 반지름과 상기 첨가원소들의 의 반지름 차이를 비율로 나타낸 표이다. 즉 이상적인 원자 반지름과의 차이가 ± 10 %에 해당하는 상기 원소들을 정리한 것이다. 이를 상기 Zr의 원자 반지름에 대하여 상대적인 반지름 크기 비율로 변환하면 상기 Zr의 원자 반지름에 대하여 75 % 이상 105 % 이하에 해당한다. 하기의 표 1을 참조하면, 상기 Zr의 원자 반지름에 대하여 75 % 이상 105 % 이하, 보다 바람직하게 상기 Zr의 원자 반지름에 대하여 80 % 이상 100 % 이하에 해당하는 원자는 Zr, V, Ir, Mo, Re, Pd, Nb, Ta, Au, Ag, Ti 및 Hf에 해당하므로 상기 첨가원소를 선택하여 상기 클러스터를 접착하여 준결정 클러스터를 용이하게 형성할 수 있다. 상술한 것과 같이, 상기 첨가원소가 Zr, V, Ir, Mo, Re, Pd, Nb, Ta, Au, Ag, Ti, Hf 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것으로 이용함으로써, 상기 첨가원소가 상기 Ni 및 상기 Zr가 형성한 클러스터(Principle cluster) 사이를 접착하여 비정질 기지내에 십이면체 급랭 핵(Icosahedral Quenched-in Nuclei, IQN) 준결정 클러스터를 용이하게 형성하게 할 수 있다.

표 1

원소	IQN 형성 이상적인 원자 반지름과의 차이
V	- 9.0 %
Ir	- 6.1 %
Mo	- 5.8 %
Re	- 4.8 %
Pd	- 3.1 %
Pt	- 3.1 %
Nb	- 1.2 %
Ta	- 1.0 %
Au	- 0.3 %
Ag	0.1 %
Ti	1.0 %
Hf	9.0 %
Zr	10.0 %

[0032] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Al의 함량은 6 at.% 이상 18 at.% 이하인 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 Al의 함량을 6 at.% 이상 18 at.% 이하로 조절함으로써, 상기 초소성 비정질 합금에 우수한 비정질 형성능이 구현되도록 조절할 수 있으며, 상기 함량 범위를 벗어나는 경우 비정질 형성능이 급격히 저하될 수 있다.

[0033] 도 1은 Zr-Cu-Ni-Al 4 원계 합금군에서 Al의 함량이 12 at.%인 Zr-enrich 영역 상태도에 대하여 임계냉각속도 (Critical cooling rate)가 10⁶ K/s 이하로 10 μm 이상의 비정질 형성이 가능한 조성범위 및 열처리시 석출되는 초석상을 나타낸 그래프이다. 상기 도 1을 참고하여, 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 두께가 10 μm 이상 20 mm 이하인 경우 비정질이 형성되는 범위를 구체적으로 설명한다. 본 명세서 전체에서, "용탕의 두께"는 용탕에 의하여 형성되는 입체형상에서 가장 작은 두께를 의미하는 것일 수 있다. 구체적으로, 용탕에 의하여 형성되는 입체형상에서 상기 입체형상의 내부를 통과하는 직선과 외부면이 형성하는 거리 중 가장 짧은 거리를 의미하는 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 용탕의 냉각과정의 임계냉각속도는 10⁰ K/s 이상 10⁶ K/s 이하인 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 용탕의 냉각과정의 임계냉각속도를 10⁰ K/s 이상 10⁶ K/s 이하인 것으로 조절함으로써, 상기 특정한 조성의 합금을 비정질 구조로 구현할 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 상기 용탕의 두께가 10 μm 이상 20 mm 이하인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 상기 용탕의 두께가 10 μm 이상 20 mm 이하인 것으로 구현함으로써, 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 용

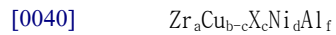
탕의 냉각과정의 임계냉각속도를 10^0 K/s 이상 10^6 K/s 이하인 것으로 조절할 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 상기 용탕의 두께가 10 μ m 이상 20 mm 이하인 것으로 조절함으로써, 적절한 임계냉각속도를 구현하여 상기 특정한 조성의 합금을 비정질 구조로 구현할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 용탕의 냉각과정의 임계냉각속도는 10^0 K/s 이상 10^6 K/s 이하인 것이고, 상기 첨가원소가 Zr인 경우, 상기 Zr의 함량은 68 at.% 초과 73 at.% 이하이고, 상기 Ni의 함량은 2 at.% 이상 24 at.% 이하이며, 상기 Cu의 함량은 2 at.% 이상 24 at.% 이하이고, 상기 Al의 함량은 6 at.% 이상 18 at.% 이하인 것일 수 있다. 또는 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 상기 용탕의 두께가 10 μ m 이상 20 mm 이하이고, 상기 첨가원소가 Zr인 경우, 상기 Zr의 함량은 68 at.% 초과 73 at.% 이하이고, 상기 Ni의 함량은 2 at.% 이상 24 at.% 이하이며, 상기 Cu의 함량은 2 at.% 이상 24 at.% 이하이고, 상기 Al의 함량은 6 at.% 이상 18 at.% 이하인 것일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 용탕의 냉각과정의 임계냉각속도는 10^0 K/s 이상 10^6 K/s 이하인 것이고, 상기 첨가원소가 Zr 이외의 원소인 경우, 상기 Zr의 함량은 59 at.% 이상 68 at.% 이하이고, 상기 Ni의 함량은 2 at.% 이상 29 at.% 이하이고, 상기 Cu의 함량은 2 at.% 이상 29 at.% 이하이며, 상기 Al의 함량은 6 at.% 이상 18 at.% 이하인 것일 수 있다. 또는 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 냉각과정에서의 상기 용탕의 두께가 10 μ m 이상 20 mm 이하이고, 상기 첨가원소가 Zr 이외의 원소인 경우, 상기 Zr의 함량은 59 at.% 이상 68 at.% 이하이고, 상기 Ni의 함량은 2 at.% 이상 29 at.% 이하이고, 상기 Cu의 함량은 2 at.% 이상 29 at.% 이하이며, 상기 Al의 함량은 6 at.% 이상 18 at.% 이하인 것일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 비정질 합금은 화학식 1인 것일 수 있다.

[0039] [화학식 1]



[0041] 상기 X는 V, Mo, Nb, Ta, Ag, Ti, Hf 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것이며, 상기 b-c는 2 이상 29 이하이고, 상기 c는 1 이상 10 이하이며, 상기 d는 2 이상 29 이하이고, 상기 f는 6 이상 18 이하이며, 상기 a는 $100-(b+d+f)$ 이다.

[0042] 상술한 것과 같이 상기 화학식 1에 해당하는 상기 비정질 합금을 선택함으로써, 상기 합금 내에 십이면체 급랭 핵 준결정 클러스터를 가진 비정질 구조를 형성할 수 있으며, 상기 합금이 상온에서 기계적 강도가 유지되는 동시에 초소성, 즉 연성을 향상시킬 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1의 X에 대하여 하기 수학적 1을 만족하는 것일 수 있다.

[0044] [수학적 1]

[0045] $1/3 \cdot Ti \text{의 at.\%} + 1/3 \cdot Nb \text{의 at.\%} + 1/3 \cdot Ta \text{의 at.\%} + 1/3 \cdot Mo \text{의 at.\%} + 1/7 \cdot V \text{의 at.\%} + 1/7 \cdot Hf \text{의 at.\%} + 1/6 \cdot Ag \text{의 at.\%} \geq 1.0$.

[0046] 상술한 것과 같이 상기 비정질 합금 성분이 상기 화학식 1의 X에 대하여 상기 수학적 1을 만족함으로써, 상기 합금 내에 십이면체 급랭 핵 준결정 클러스터를 가진 비정질 구조를 형성할 수 있으며, 상기 합금이 상온에서 기계적 강도가 유지되는 동시에 초소성, 즉 연성을 향상시킬 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 임계냉각속도는 10^0 K/s 이상 10^3 K/s 이하인 벌크 비정질 합금인 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 용탕의 냉각과정의 임계냉각속도를 10^0 K/s 이상 10^3 K/s 이하인 것으로 조절함으로써, 상기 특정한 조성의 합금을 벌크 형태의 비정질 구조로 구현할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 상기 용탕의 두께가 1 mm 이상 20 mm 이하인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 초소성 벌크 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 상기 용탕의 두께가 1 mm 이상 20 mm 이하인 것으로 구현함으로써, 상기 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금의 용탕의 냉각과정의 임계냉각속도는 10^0 K/s 이상 10^3 K/s 이하인 것으로 조절할 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 초소성 벌크 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 상기 용탕의 두께가 1 mm 이상 20 mm 이하인 것으로 조절

함으로써, 적절한 임계냉각속도를 구현하여 상기 특정한 조성의 합금을 벌크 형태의 비정질 구조로 구현할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 임계냉각속도는 10^0 K/s 이상 10^3 K/s 이하인 것이고, 상기 첨가원소가 Zr인 경우, 상기 Zr의 함량은 68 at.% 초과 70 at.% 이하이고, 상기 Ni의 함량은 5 at.% 이상 21 at.% 이하이며, 상기 Cu의 함량은 5 at.% 이상 21 at.% 이하이고, 상기 Al의 함량은 6 at.% 이상 18 at.% 이하인 것일 수 있다. 또는 상기 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 상기 용탕의 두께가 1 mm 이상 20 mm 이하이고, 상기 첨가원소가 Zr인 경우, 상기 Zr의 함량은 68 at.% 초과 70 at.% 이하이고, 상기 Ni의 함량은 5 at.% 이상 21 at.% 이하이며, 상기 Cu의 함량은 5 at.% 이상 21 at.% 이하이고, 상기 Al의 함량은 6 at.% 이상 18 at.% 이하인 것일 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 임계냉각속도는 10^0 K/s 이상 10^3 K/s 이하인 것이고, 상기 첨가원소가 Zr 이외의 원소인 경우, 상기 Zr의 함량은 59 at.% 이상 68 at.% 이하이고, 상기 Ni의 함량은 5 at.% 이상 26 at.% 이하이고, 상기 Cu의 함량은 5 at.% 이상 26 at.% 이하이며, 상기 Al의 함량은 6 at.% 이상 18 at.% 이하인 것일 수 있다. 또는 상기 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금의 용탕의 냉각과정에서 상기 용탕의 두께가 1 mm 이상 20 mm 이하이고, 상기 첨가원소가 Zr 이외의 원소인 경우, 상기 Zr의 함량은 59 at.% 이상 68 at.% 이하이고, 상기 Ni의 함량은 5 at.% 이상 26 at.% 이하이고, 상기 Cu의 함량은 5 at.% 이상 26 at.% 이하이며, 상기 Al의 함량은 6 at.% 이상 18 at.% 이하인 것일 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금은 화학식 2인 것일 수 있다.

[0052] [화학식 2]

[0053] $Zr_aCu_{b-c}X_cNi_dAl_f$

[0054] 상기 X는 V, Mo, Nb, Ta, Ag, Ti, Hf 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것이며, 상기 b-c는 5 이상 26 이하이고, 상기 c는 1 이상 8 이하이며, 상기 d는 5 이상 26 이하이고, 상기 f는 6 이상 18 이하이며, 상기 a는 $100-(b+d+f)$ 이다.

[0055] 상술한 것과 같이 상기 화학식 2에 해당하는 상기 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금을 선택함으로써, 상기 합금 내에 십이면체 급랭 핵 준결정 클러스터를 가진 비정질 구조를 형성할 수 있으며, 상기 합금이 상온에서 기계적 강도가 유지되는 동시에 초소성, 즉 연성을 향상시킬 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2의 X에 대하여 하기 수학적 2를 만족하는 것일 수 있다.

[0057] [수학적 2]

[0058] $1/3 \cdot Ti \text{의 at.}\% + 1/3 \cdot Nb \text{의 at.}\% + 1/3 \cdot Ta \text{의 at.}\% + 1/3 \cdot Mo \text{의 at.}\% + 1/7 \cdot V \text{의 at.}\% + 1/7 \cdot Hf \text{의 at.}\% + 1/6 \cdot Ag \text{의 at.}\% \geq 1.0$.

[0059] 상술한 것과 같이 상기 치유가능 초소성 벌크 비정질 합금 성분이 상기 화학식 2의 X에 대하여 상기 수학적 2를 만족함으로써, 상기 합금 내에 십이면체 급랭 핵 준결정 클러스터를 가진 비정질 구조를 형성할 수 있으며, 상기 합금이 상온에서 기계적 강도가 유지되는 동시에 초소성, 즉 연성을 향상시킬 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 클러스터는 Zr_2Ni 인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 클러스터를 형성하는 원자는 상기 Zr 및 상기 Ni이고, 상기 Zr 및 상기 Ni의 비율은 원자비율은 2:1인 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 클러스터의 화학식이 Zr_2Ni 인 것으로 구현함으로써, 상기 클러스터의 결합 형상을 조절할 수 있으며, 상기 첨가원소에 의하여 상기 클러스터의 형상 및 크기를 조절하여 용이하게 연결되어 상기 십이면체 준결정 클러스터를 형성할 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 클러스터는 상기 Ni와 상기 Zr이 다면체를 이루며, 상기 Ni이 상기 다면체의 중심에 배치되는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 다면체는 십이면체인 것일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 Ni 원자 하나가 중심에 구비하며, 나머지 원자들이 상기 십이면체의 꼭지점에 위치하여 클러스터를 형성하는 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 클러스터를 형성함으로써, 상기 첨가원소에 의하여 상기 클러스터가 용이하게 십이면체 급랭 핵 준결정 클러스터를 형성하여 상기 치유가능 초소성 비정질 합금의 비정질 구조의 복잡성을 극대화하여, 결정질과 유사한 초소성 거동을 가지면서도 독특한 치유가능 특성을 나타내도록 구현할 수

있다.

[0062] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 첨가원소의 반지름은 0.120 nm 이상 0.169 nm 이하인 것일 수 있다. 도 2는 총 73 개의 주기율표내 원소들에 대해 원자번호와 함께 원자반경이 작은 것부터 큰 순서로 나열한 도면이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이 Zr-Cu-Ni-Al 4 원계 합금에 첨가하여 상기 클러스터의 격자 뒤틀림을 유발하고 결함을 촉진하여 초석 상으로 십이면체 급랭 핵(Icosahedral Quenched-in Nuclei, IQN) 준결정 클러스터가 석출되도록 하는 상기 첨가원소의 반지름은 0.1316 nm 이상 0.15775 nm 이하인 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 첨가원소의 반지름은 0.1445 nm인 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 첨가원소의 반지름을 조절함으로써, 상기 첨가원소가 상기 Ni 및 상기 Zr가 형성한 클러스터(Principle cluster) 사이를 접촉하게 할 수 있고, 상기 첨가원소의 반지름이 과도하게 커 상기 클러스터가 과하게 접촉하여 결정성을 나타내는 것을 방지하며, 상기 첨가원소의 반지름이 작아 상기 클러스터가 연결되지 않는 것을 방지할 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치유가능 초소성 비정질 합금은 기계적 에너지, 전기적 에너지, 열적 에너지, 자기적 에너지 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함하는 외부 에너지 인가에 의해 소성변형 영역이 회복되는 것일 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 외부에너지가 열적 에너지인 경우, 상기 열적 에너지 인가는 -50 ℃ 이하인 환경과 100 ℃ 이상인 환경을 20초 이상의 시간 동안 교대로 수행하는 열반복 공정인 것일 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시상태는 Zr, Cu, Ni, Al 및 첨가원소를 혼합하여 조성물을 형성하는 단계; 상기 조성물을 용융 후 응고하여 합금을 제조하는 단계를 포함하는 치유가능 초소성 비정질 합금의 제조방법을 제공한다.

[0066] 본 발명의 일 실시상태에 따른 치유가능 초소성 비정질 합금의 제조방법은 비정질 구조의 복잡성을 극대화하여, 결정질과 유사한 초소성 거동을 가지면서도 독특한 치유가능 특성을 나타내도록 구현할 수 있다.

[0068] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0070] **실험예 1**

[0071] Zr-Cu-Ni-Al 4 원계 합금군에서 상기 Al의 함량을 12 at.%로 고정한 후 상기 Ni의 함량과 상기 Cu의 함량을 하기 표 2와 같이 조절하였으며, 상기 Zr의 함량은 나머지를 갖도록 조절하여 10 μm의 리본 및 1 mm의 봉상으로 제조하였고, 상기 Zr의 함량에는 상기 첨가원소의 함량이 포함되도록 하였다. 이후 상기 Ni의 함량과 상기 Cu의 함량을 조절하면서 상기 벌크 비정질 합금의 내부 결정을 확인하여 초석상에서 준결정 생성여부 및 초소성 거동 여부를 확인하여 하기 표 2에 정리하였다. 하기 표에서 준결정 클러스터가 생성된 것은 I-phase로 표시하였다.

[0072] 도 3은 Zr-Cu-Ni-Al 4 원계 합금군에서 Al의 함량이 12 at.%인 Zr-enrich 영역 상태도에 대하여 임계냉각속도(Critical cooling rate)가 10³ K/s 이하로 1 mm 이상의 벌크 비정질 형성이 가능한 조성범위 및 열처리시 석출되는 초석상을 나타낸 그래프이다.

[0073] 상기 도 3을 참고하면, 상기 Ni의 함량과 상기 Cu의 함량이 약 29 at.%에서 감소할수록 Zr₂Ni인 클러스터가 형성되지만, 준결정 클러스터가 형성되지 않은 것을 확인하였다. 이후 상기 Ni의 함량과 상기 Cu의 함량이 계속 감소하는 경우 특정한 지점에서 준결정이 형성되지만, 지속적으로 감소하여 상기 Ni의 함량과 상기 Cu의 함량의 합이 약 18 at.% 보다 감소하는 경우 결정질이 형성되어 벌크 비정질이 형성되지 않는 것을 확인하였다.

표 2

[0074]

조성	10 μm 리본 비정질 형성 여부	1 mm 봉상 비정질 형성 여부	초석상	초소성 거동 및 치유가능여부
Zr59Cu1Ni28Al12	X	X	-	-
Zr59Cu3Ni26Al12	0	X	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂	X
Zr59Cu7Ni21Al12	0	0	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂	X
Zr59Cu11Ni18Al12	0	0	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂	X
Zr59Cu15Ni14Al12	0	0	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂	X
Zr59Cu19Ni10Al12	0	0	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂	X

Zr59Cu23Ni6Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr59Cu28Ni1Al12	0	X	CuZr2	X
Zr61Cu1Ni26Al12	X	X	-	-
Zr61Cu3Ni24Al12	0	X	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr61Cu7Ni20Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr61Cu11Ni16Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr61Cu15Ni12Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr61Cu19Ni8Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr61Cu23Ni4Al12	0	X	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr63Cu1Ni24Al12	X	X	-	-
Zr63Cu3Ni22Al12	0	X	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr63Cu7Ni18Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr63Cu11Ni14Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr63Cu15Ni10Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr63Cu19Ni6Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr63Cu24Ni1Al12	0	X	CuZr2	X
Zr65Cu1Ni22Al12	X	X	-	-
Zr65Cu3Ni20Al12	0	X	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr65Cu7Ni16Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr65Cu11Ni12Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr65Cu15Ni8Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr65Cu19Ni4Al12	0	X	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr67Cu1Ni20Al12	X	X	-	-
Zr67Cu3Ni18Al12	0	X	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr67Cu7Ni14Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr67Cu11Ni10Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr67Cu15Ni6Al12	0	0	NiZr2, AlZr, CuZr2	X
Zr67Cu20Ni1Al12	0	X	CuZr2	X
Zr69Cu1Ni18Al12	X	X	-	-
Zr69Cu3Ni16Al12	0	X	I-phase	0
Zr69Cu5Ni14Al12	0	0	I-phase	0
Zr69Cu7Ni12Al12	0	0	I-phase	0
Zr69Cu9Ni10Al12	0	0	I-phase	0
Zr69Cu11Ni8Al12	0	0	I-phase	0
Zr69Cu13Ni6Al12	0	0	I-phase	0
Zr69Cu15Ni4Al12	0	X	I-phase	0
Zr69Cu17Ni1Al12	0	X	CuZr2	-
Zr70Cu9Ni9Al12	0	0	I-phase	0
Zr71Cu1Ni16Al12	X	X	-	-
Zr71Cu3Ni14Al12	0	X	I-phase	0
Zr71Cu5Ni12Al12	0	X	I-phase	0
Zr71Cu7Ni10Al12	0	X	I-phase	0
Zr71Cu9Ni8Al12	0	X	I-phase	0
Zr71Cu11Ni6Al12	0	X	I-phase	0
Zr71Cu13Ni4Al12	0	X	I-phase	0
Zr71Cu16Ni1Al12	0	X	CuZr2	-
Zr73Cu1Ni14Al12	X	X	-	-
Zr73Cu3Ni12Al12	0	X	I-phase	0
Zr73Cu5Ni10Al12	0	X	I-phase	0
Zr73Cu7Ni8Al12	0	X	I-phase	0
Zr73Cu9Ni6Al12	0	X	I-phase	0
Zr73Cu11Ni4Al12	0	X	I-phase	0
Zr73Cu14Ni1Al12	X	X	-	-
Zr75Cu1Ni12Al12	X	X	-	-
Zr75Cu3Ni10Al12	0	X	β -Zr	-
Zr75Cu5Ni8Al12	0	X	β -Zr	-
Zr75Cu7Ni6Al12	0	X	β -Zr	-
Zr75Cu9Ni4Al12	0	X	β -Zr	-

Zr75Cu11Ni2Al12	X	X	-	-
Zr77Cu3Ni8Al12	X	X	-	-
Zr77Cu5Ni6Al12	X	X	-	-
Zr77Cu8Ni3Al12	X	X	-	-
Zr70Cu9Ni9Al12	0	0	I-phase	0
Zr70Cu10Ni10Al10	0	0	I-phase	0
Zr70Cu11Ni11Al8	0	0	I-phase	0
Zr70Cu12Ni12Al6	0	0	I-phase	0
Zr70Cu13Ni13Al4	X	X	-	-
Zr70Cu8Ni8Al14	0	0	I-phase	0
Zr70Cu7Ni7Al16	0	0	I-phase	0
Zr70Cu6Ni6Al18	0	0	I-phase	0
Zr70Cu5Ni5Al20	X	X	-	-

[0076] 나아가, 상기 표 2를 참고하면, 일례로 $Zr_{63}Cu_7Ni_{18}Al_{12}$, $Zr_{65}Cu_7Ni_{16}Al_{12}$ 및 $Zr_{67}Cu_7Ni_{14}Al_{12}$ 은 준결정 클러스터(I-phase)를 형성하지 않으며, $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 및 $Zr_{69}Cu_9Ni_{10}Al_{12}$ 만이 준결정 클러스터(I-phase)를 형성하는 것을 확인할 수 있다.

[0078] **실험예 2**

[0079] $Zr_{63}Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al_{12}$ 조성의 대하여 첨가원소인 Nb의 함량을 변화시키면서 100 μm 리본을 제조하여 시차주사열량분석 및 열처리를 진행한 후 X-선 회절분석을 통해 구조분석을 행하였다.

[0080] 도 4는 본 발명의 일 실시상태인 $Zr_{63}Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al_{12}$ 조성에 대하여 첨가원소 (X)인 Nb를 3 at.%로 첨가한 경우, 6 at.%로 첨가한 경우 및 9 at.%로 첨가한 경우로 제작한 100 μm 리본의 시차주사열량분석 결과 및 열처리를 진행한 후 X-선 회절분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0081] 상기 도 1과 도 4를 참고하면, 열처리시 $NiZr_2$ 를 포함한 복합상 (AlZr, $CuZr_2$)의 초석상을 형성하던 $Zr_{63}Cu_{14.5}Ni_{10.5}Al_{12}$ 조성 합금에 대하여 첨가원소인 Nb를 3 at.%로 첨가한 경우, 6 at.%로 첨가한 경우 및 9 at.%로 첨가한 경우로 제작한 100 μm 리본에 대하여 준결정 초석상만 석출되는 것을 통해 제작한 100 μm 리본에 대하여 비정질 기지내 십이면체 급랭 핵 준결정 클러스터가 생성된 것을 확인하였다.

[0083] **실험예 3**

[0084] $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성으로 2 mm 봉상 시편을 제조하였으며, 제조된 봉상시편의 X-선 회절분석 및 시차주사열량분석 (Differential Scanning Calorimetry, DSC 분석) 결과를 확인하고, 상기 $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성인 2 mm 봉상 시편의 첫번째 결정화 거동의 첨점 (Peak point)인 435 $^{\circ}C$ 까지 열처리한 후 X-선 회절분석 결과를 확인하였다.

[0085] 도 5는 본 발명의 일 실시상태인 2 mm 봉상시편으로 제조한 $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성에 대한 X-선 회절분석 결과(a) 및 시차주사열량분석 (Differential Scanning Calorimetry, DSC 분석) 결과와 첫번째 결정화 거동까지 열처리 진행 후 X-선 회절분석 결과(b)를 나타낸 그래프이다. 도 5(a)를 참고하면, 상기 $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성인 2 mm 봉상시편은 비정질 구조를 갖는 것을 확인하였다. 이후 상기 $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성인 2 mm 봉상시편의 시차주사열량분석을 통해 결정화 거동이 일어나는 온도 범위를 확인하고, 첫번째 결정화 거동의 첨점인 435 $^{\circ}C$ 까지 열처리하면 준결정 상인 I-phase 상만이 초석상으로 석출됨을 확인하였다. 따라서, 핵생성의 용이성으로 냉각과정에서 클러스터의 형성을 피하기 어려운 준결정상의 특성상 상기 $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성인 2 mm 봉상시편에서 제조된 비정질 내부 구조에 급랭 준결정 클러스터가 형성되는 것을 예상할 수 있으며, 열처리를 통해 준결정 클러스터가 성장하여 석출됨을 확인하였다.

[0087] **실험예 4**

[0088] $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성으로 2 mm 봉상시편을 제조하였으며, 제조된 시편과 제조된 시편을 10 회 치유사이클 후 시차주사열분석을 행하였다.

[0089] 도 6은 본 발명의 일 실시상태인 2 mm 봉상시편으로 제조한 $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성에 대해 주조 시편과 주조 후 10

회의 치유 사이클을 거친 시편의 시차주사열량분석 결과를 나타낸 그래프이다. 본 발명에서 치유 사이클은 -50 °C 이하인 환경과 100 °C 이상인 환경을 최소 20 초 이상 교대로 작동시키는 열반복 공정(Thermo-cycling Process)을 통해 진행하였다. 이러한 열반복 공정은 (1) 온도 변화에 따른 열에너지 인가 (2) 원자간 결합 팽창-수축의 반복에 의한 국부적 기계 에너지 인가 등의 외부에너지 인가 복합적 환경을 손쉽게 제공할 수 있다. 이 외에도 외부에너지 인가가 상술한 열반복 조건에 준하는 수준의 기계적 에너지, 전기적 에너지, 열적 에너지, 자기적 에너지 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함하는 외부 에너지 인가에 의해 수행될 수 있다.

[0090] 상기 도 6을 참고하면 본 발명의 일 실시상태인 2 mm 봉상으로 제조한 $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성에 대해 주조 시편과 주조 후 10 회의 치유 사이클을 거친 시편의 비정질 구조완화 거동에 의한 결정화 온도 이하의 낮은 온도대에서 완만한 발열반응을 나타내는 에너지 영역의 엔탈피 변화(ΔH)가 유사한 값을 가지는 것을 알 수 있다. 이는 일반적으로 치유 사이클 이후 엔탈피 변화(ΔH)가 커지는 현상을 나타내는 대부분의 비정질 합금과 달리, 본 발명의 합금의 경우 Zr 함량이 많은 조성에서 십이면체 급랭 핵 준결정 클러스터를 형성하여 비정질 구조의 복잡성을 극대화하여, 주조를 통해 만든 비정질 구조가 안정한 정상상태(steady-state) 영역으로 진입하여 비정질 합금의 구조적 유연성이 증대된 것으로 인한 것임을 확인하였다.

[0092] **실험예 5**

[0093] $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성으로 2 mm 봉상시편을 제조하였으며 그에 대하여 압축실험을 수행하였다.

[0094] 도 7은 2 mm 봉상으로 제조한 $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성에 대한 압축실험 결과를 나타낸 그래프 및 압축실험 전후의 시편 사진이다. 상기 도 7을 참고하면, 상기 $Zr_{70}Cu_9Ni_9Al_{12}$ 조성인 봉상시편은 압축을 수행하더라도 끊어지지 않고 압축에 따른 압력이 지속적으로 증가하여 초소성 거동을 갖는 것을 확인하였다. 이러한 본 발명의 초소성 거동은 Zr 함량이 많은 조성에서 십이면체 급랭 핵 준결정 클러스터를 형성하여 비정질 구조의 복잡성을 극대화하여 비정질 합금의 구조적 유연성이 증대된 것과 밀접한 상관 관계를 가진다.

[0096] **실험예 6**

[0097] $Zr_{63}Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al_{12}$ 조성에 대하여 첨가원소 (X)인 Nb의 함량을 변화시켜가며 2 mm 봉상시편을 제조하여 X-선 회절분석을 행하였다. 나아가, $Zr_{63}Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al_{12}$ 조성에 대하여 첨가원소인 Nb의 함량을 변화시켜가며 비정질이 제조된 시편에 대하여 시차주사열량분석을 행하고, 첫번째 결정화 거동까지 열처리를 진행한 후 X-선 회절분석을 행하였다.

[0098] 도 8은 본 발명의 일 실시상태인 $Zr_{63}Cu_{14.5-c}Nb_cNi_{10.5}Al_{12}$ 조성에 대하여 첨가원소인 Nb를 첨가하지 않은 경우, 3 at.%로 첨가한 경우 및 9 at.%로 첨가한 경우로 제작한 2 mm 봉상의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 8을 참고하면, 상기 Nb의 함량이 0 at.% 와 3 at.%에서는 양호한 벌크 비정질이 형성되는 것을 확인하였다. 이에 비하여 상기 Nb의 함량이 9 at. %인 경우는 2 mm 봉상시편에서 비정질이 형성되지 않았음을 확인하였다.

[0099] 도 9는 본 발명의 일 실시상태인 $Zr_{63}Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al_{12}$ 조성에 대하여 첨가원소인 Nb를 첨가하지 않은 경우 및 3 at.%로 첨가한 경우로 제작한 2 mm 봉상시편의 시차주사열량분석 결과(a) 및 첫번째 결정화거동까지 열처리를 진행한 후 X-선 회절분석 결과(b)를 나타낸 그래프이다. 상기 시차주사열량분석 결과인 상기 도 9(a)을 참고하면, 상기 Nb가 첨가되지 않은 경우 준결정 초석상이 단독으로 석출되지 않음을 확인할 수 있지만, 상기 Nb의 함량이 3 at.%에서는 준결정 초석상이 단독으로 석출되는 결정화 피크를 가진 것을 확인하였다. 나아가, 상기 열처리를 진행한 후 X-선 회절분석 결과인 상기 도 9(b)를 참고하면, 상기 Nb가 첨가되지 않은 경우 $NiZr_2$ 를 포함한 복합상 ($AlZr$, $CuZr_2$)의 초석상을 형성하지만, 상기 Nb의 함량이 3 at.% 첨가된 경우는 준결정상이 단독으로 초석상으로 석출되어 비정질 기지내에 십이면체 급랭 준결정 클러스터가 생성된 것을 확인하였다.

[0101] **실험예 7**

[0102] $Zr_{63}Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al_{12}$ 조성의 대하여 첨가원소의 종류 및 함량을 하기 표 3과 같이 변화시키면서 10 μm 리본을 제조하여 시차주사열량분석 결과를 확인하여 준결정 클러스터가 생성된 것을 확인하였으며, $Zr_{65}Cu_{15-c}X_cNi_{10}Al_{10}$ 조성에 대하여 하기 표 4와 같이 상기 첨가원소의 비율을 변화시키면서 2 mm 봉상시편을 제조하여 시차주사열량

분석 결과를 확인하여 준결정 클러스터가 생성된 것을 확인하였다. 비정질 기지내 준결정 클러스터(I-phase)의 생성여부는 표 3 및 표 4에 정리하였다. 하기 표에서 준결정 클러스터가 생성된 것은 I-phase로 표시하였다.

표 3

첨가원소의 종류	원소의 크기 (nm)	함량 (at.%)	10 μm 리본 비정질 형성 여부	초석상
Mo	0.136	2	0	I-phase
		5	0	I-phase
		8	0	I-phase
Ta	0.143	2	0	I-phase
		5	0	I-phase
		8	0	I-phase
Ti	0.146	2	0	I-phase
		5	0	I-phase
		8	0	I-phase
Zr	0.160	5	0	I-phase
		8	0	I-phase
		9	0	I-phase
Ag	0.144	5	0	I-phase
		8	0	I-phase
		9	0	I-phase
Hf	0.158	5	0	I-phase
		8	0	I-phase
Pd	0.138	5	0	I-phase
		8	0	I-phase
Pt	0.139	5	0	I-phase
		8	0	I-phase
Au	0.144	5	0	I-phase
		8	0	I-phase
Ir	0.136	5	0	I-phase
		8	0	I-phase
V	0.131	5	0	I-phase
		8	0	I-phase
Si	0.115	2	0	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
		5	X	-
Gd	0.180	2	0	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
		5	X	-
Y	0.180	2	0	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
		5	X	-

[0104] 상기 표 3을 참고하면, 첨가원소가 Mo, Ta, Ti, Zr, Ag, Hf, V, Pd, Pt, Au, Ir인 경우 준결정 클러스터가 생성되는 것을 확인하였으며 첨가원소가 Si, Gd, Y인 경우 준결정 클러스터가 생성되지 않았음을 확인하였다.

표 4

첨가 합금	함량(at.%)	'수학적 1' 계산값	초석상
Ti ₅₀ Ta ₅₀	3	1	I-phase
	6	2	I-phase
	9	3	I-phase
Mo ₅₀ Nb ₅₀	3	1	I-phase
	6	2	I-phase
	9	3	I-phase

Ti ₅₀ Nb ₅₀	3	1	I-phase
	6	2	I-phase
	9	3	I-phase
Ag ₅₀ Nb ₅₀	7	1.6	I-phase
	9	2	I-phase
V ₅₀ Hf ₅₀	7	1	I-phase
	9	1.29	I-phase
Ti ₃₃ Nb ₃₃ Ta ₃₃	3	1	I-phase
	6	2	I-phase
	9	3	I-phase
Ti ₂₅ Nb ₂₅ Ta ₂₅ Mo ₂₅	3	1	I-phase
	6	2	I-phase
	9	3	I-phase
Ti ₂₅ Nb ₂₅ Ta ₂₅ Hf ₂₅	6	1.71	I-phase
	9	2.57	I-phase
Ti ₂₅ Nb ₂₅ Ta ₂₅ V ₂₅	6	1.71	I-phase
	9	2.57	I-phase

[0106] 상기 표 4를 참고하면, 상기 첨가원소를 다양한 조합으로 첨가하는 경우도 비정질 기지내 준결정 클러스터가 생성되는 것을 확인하였다.

[0108] **실험예 8**

[0109] Zr₆₃Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al₁₂ 조성에 대하여 첨가원소인 Nb의 함량을 변화시키고 2 mm 봉상시편을 제조하여 압축 실험을 수행하였다.

[0110] 도 10은 본 발명의 일 실시상태인 Zr₆₃Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al₁₂ 조성에 대하여 첨가원소인 Nb를 첨가하지 않은 경우 및 3 at.%로 첨가한 경우로 제작한 2 mm 봉상시편의 압축시험결과를 나타낸 그래프이다.

[0111] 상기 도 10를 참고하면, Zr₆₃Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al₁₂ 조성의 대하여 첨가원소인 Nb를 첨가하지 않은 경우는 10 % 이내의 연신을 가지는 반면, Nb의 함량이 3 at.%인 경우 압축을 수행하더라도 끊어지지 않고 압축에 따른 압력이 지속적으로 증가하여 초소성 거동을 갖는 것을 확인하였다.

[0113] **실험예 9**

[0114] Zr₆₃Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al₁₂ 조성에 대하여 첨가원소인 Nb의 함량을 변화시키면서 2 mm 봉상시편을 제조하여 압축 실험을 수행한 후 치유사이클을 거친 시편의 시차주사열량 분석을 행하였다.

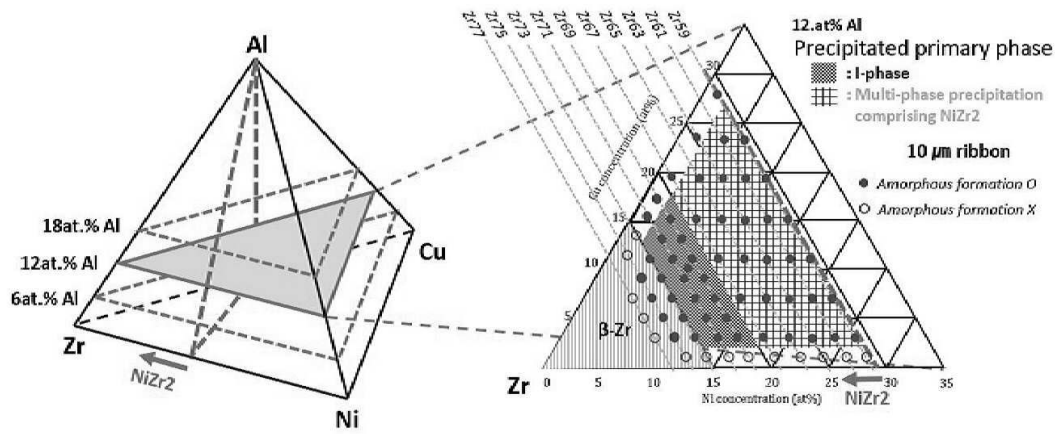
[0115] 도 11은 본 발명의 일 실시상태인 2 mm 봉상으로 제조한 Zr₆₃Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al₁₂ 조성의 대하여 주조 시편, 50 % 압축변형 후 시편, 그리고 50 % 압축변형 후 10 회의 치유 사이클을 거친 시편의 시차주사열량분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0116] 상기 도 11을 참고하면, Zr₆₃Cu_{14.5-c}X_cNi_{10.5}Al₁₂ 조성에 대하여 Nb의 함량이 3 at.%인 경우 압축실험을 통하여 50 %의 소성변형을 진행한 후 시차주사열량분석 결과 다수의 전단면 형성으로 인해 주조 시편보다 약 70 % 증가한 비정질 구조완화거동의 엔탈피 값(ΔH)을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 나아가, 50 %의 소성변형된 시편에 10 회의 치유 사이클을 거친 시편의 경우 독특하게 약 30 % 이상의 비정질 구조완화거동의 엔탈피 값(ΔH) 감소를 통해 영구변형에 대한 치유가 발생함을 확인할 수 있었다. 이러한 영구변형의 치유 거동은 Zr 함량이 많은 조성에서 복잡 비정질 기지내 십이면체 급랭 준결정 클러스터가 치유를 위한 외부 에너지 인가시 원자간 결합 팽창-수축 반복시에 치유 코어 (Healing core) 역할을 하는 것에 기인한다.

[0118] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

도면1

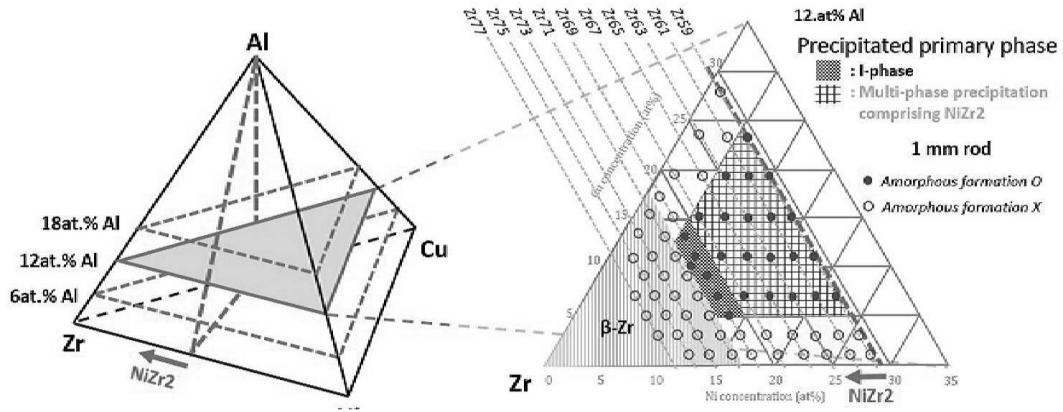


도면2

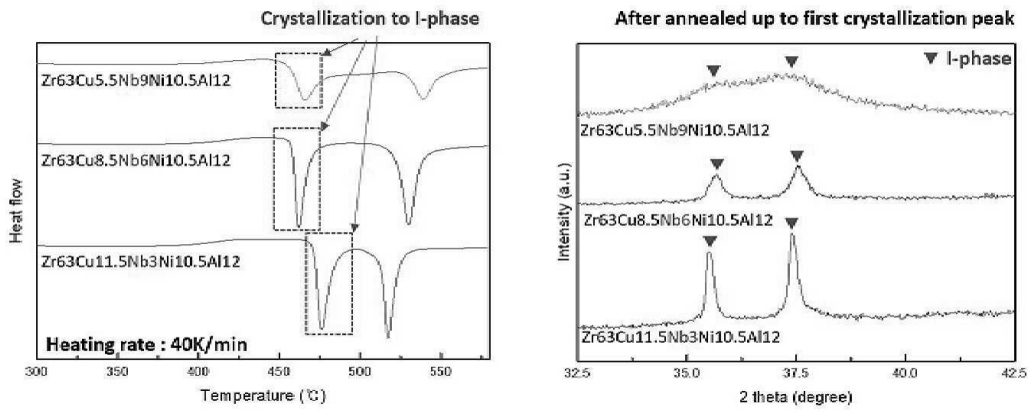
I-phase stabilizing element

Element	Atomic No.	Radius (nm)	Element	Atomic No.	Radius (nm)	Element	Atomic No.	Radius (nm)	Element	Atomic No.	Radius (nm)
O	8	0.073	Tc	43	0.136	Cd	48	0.15683	Gd	64	0.18013
N	7	0.075	Mo	42	0.13626	Hf	72	0.15775	Y	39	0.18015
C	6	0.0773	W	74	0.1367	Mg	12	0.16013	Sm	62	0.181
B	5	0.082	Re	75	0.1375	* Zr	40	0.16025	Ce	58	0.18247
S	16	0.102	Pd	46	0.13754	Pa	91	0.161	Na	11	0.1857
P	15	0.106	Pt	78	0.1387	Sn	50	0.162	La	57	0.1879
Be	4	0.1128	Ga	31	0.1392	Pm	61	0.163	Ca	20	0.1976
Si	14	0.1153	Zn	30	0.13945	Nd	60	0.164	Eu	63	0.19844
Ge	32	0.124	Se	34	0.14	Sc	21	0.1641	Sr	38	0.2152
Fe	26	0.12412	U	92	0.142	Pr	59	0.165	Ba	56	0.2176
* Ni	28	0.12459	Nb	41	0.1429	In	49	0.1659	K	19	0.231
Cr	24	0.12491	Ta	73	0.143	Yb	70	0.17	Rb	37	0.244
Co	27	0.1251	* Al	13	0.14317	Tl	81	0.1716	Cs	55	0.265
* Cu	29	0.1278	Au	79	0.1442	Lu	71	0.17349			
V	23	0.1316	Ag	47	0.14447	Pb	82	0.17497			
Ru	44	0.13384	Te	52	0.1452	Er	68	0.17558			
Rh	45	0.1345	Ti	22	0.14615	Ho	67	0.17661			
Mn	25	0.135	Li	3	0.15194	Dy	66	0.1774			
Os	76	0.13523	Po	84	0.153	Tb	65	0.17814			
Ir	77	0.13573	Tm	69	0.156	Th	90	0.18			

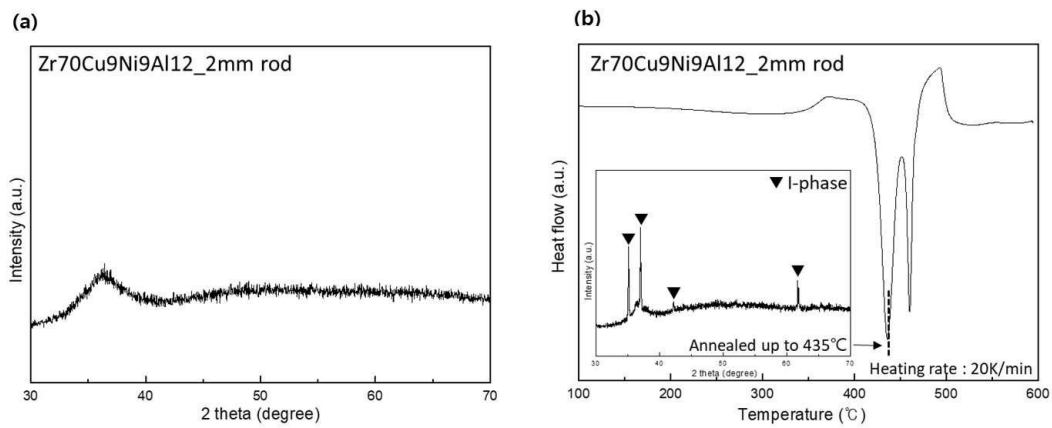
도면3



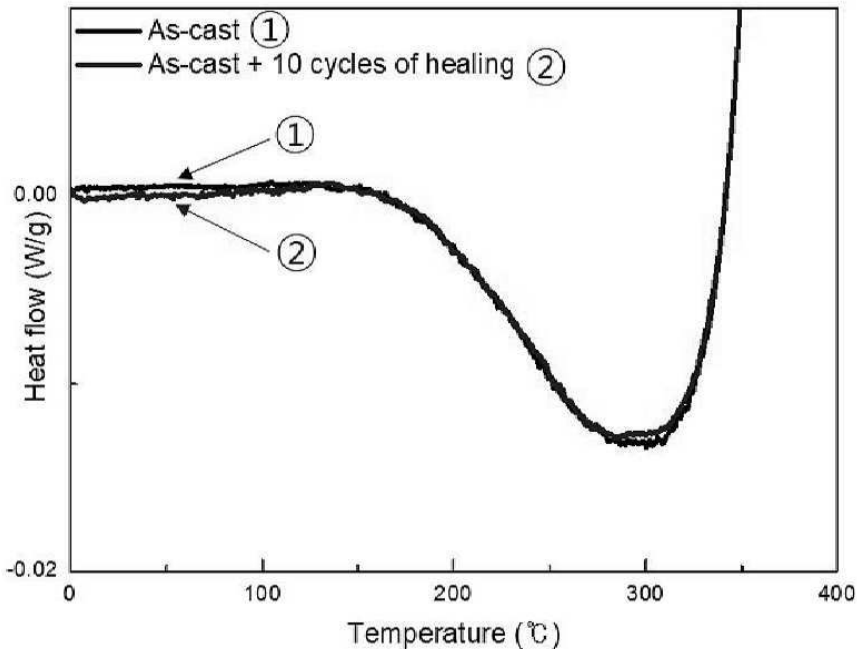
도면4



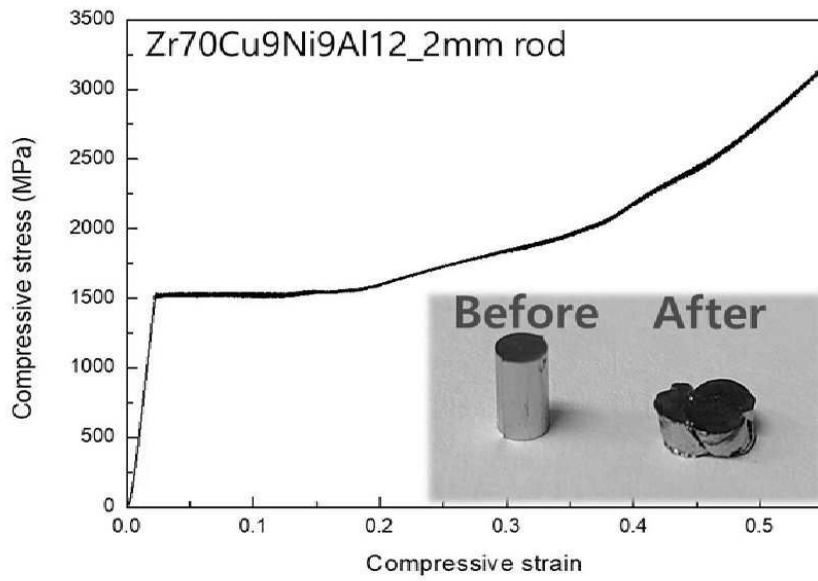
도면5



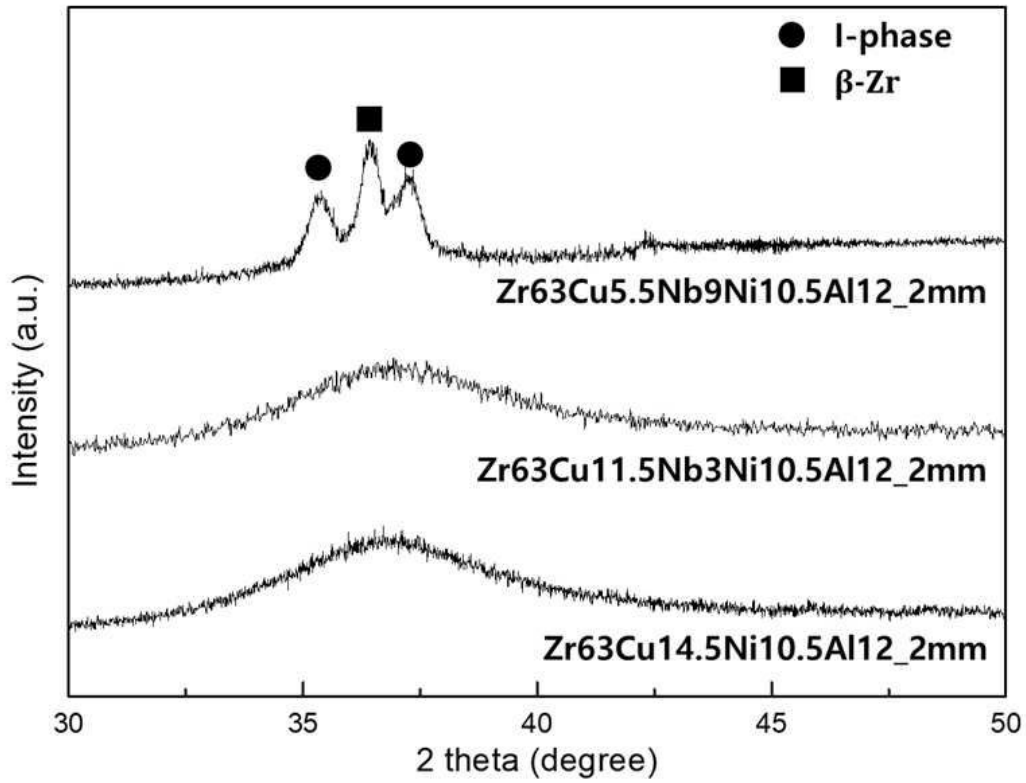
도면6



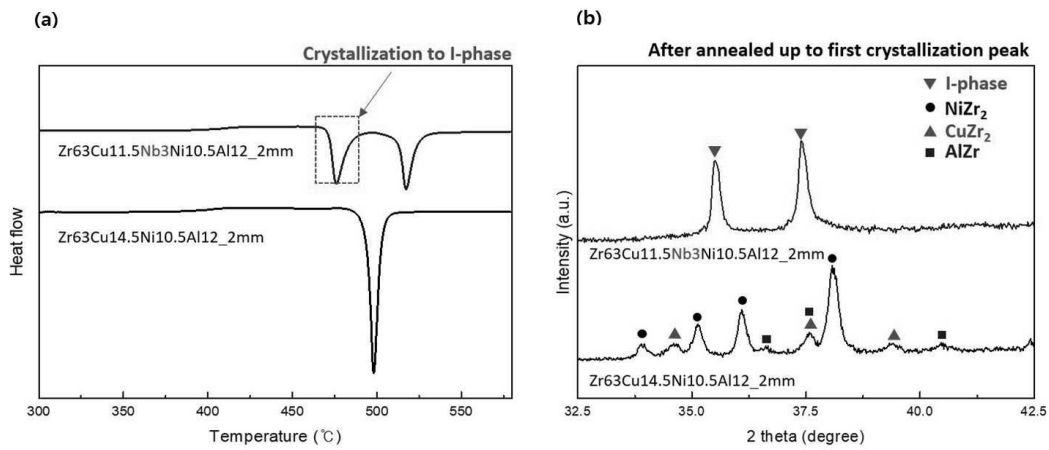
도면7



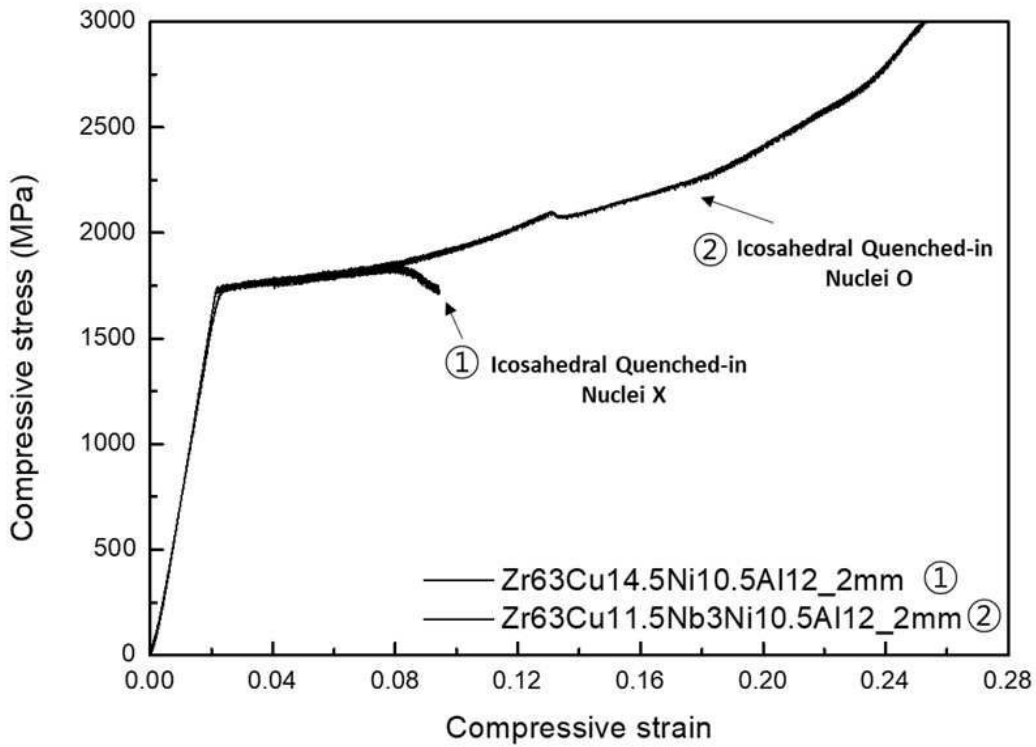
도면8



도면9



도면10



도면11

