



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월25일
(11) 등록번호 10-2838328
(24) 등록일자 2025년07월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 45/10 (2006.01) B22F 3/00 (2021.01)
B22F 9/00 (2006.01) B22F 9/06 (2006.01)
C22C 1/11 (2023.01)
- (52) CPC특허분류
C22C 45/10 (2013.01)
B22F 3/006 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0015092
- (22) 출원일자 2023년02월03일
심사청구일자 2023년02월03일
- (65) 공개번호 10-2023-0169832
- (43) 공개일자 2023년12월18일
- (30) 우선권주장
1020220070405 2022년06월09일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
Possible influence of quenched-in nuclei on quasicrystal formation in mechanically alloyed Zr57Ti8Nb2.5Cu13.9Ni11.1Al17.5 glassy powder(Materials Research Society, 2004)
JP2005350720 A

- (73) 특허권자
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
- (72) 발명자
박은수
서울특별시 관악구 관악로 1(신림동)
유근희
서울특별시 관악구 관악로 1(신림동)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

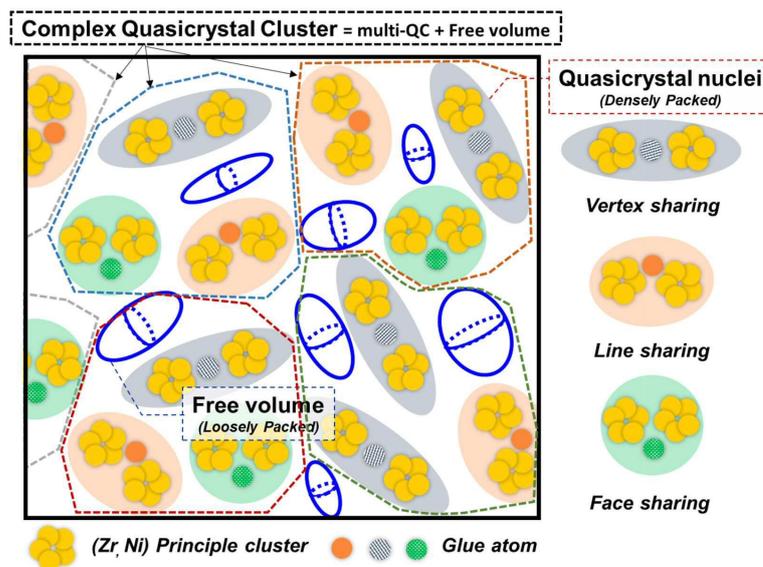
심사관 : 이상훈

(54) 발명의 명칭 비정질 합금, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 제품

(57) 요약

비정질 합금, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 제품에 관한 것이다. 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, Zr, Ni, Cu, 및 Al을 포함하는 4원계 비정질 합금 매트릭스; 및 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스 내부에 분산되고, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 군에서 선택된 2 개 이상의 원소를 포함하는 킴플렉스 과고용 합금(Complex Concentrated Alloy, CCA)을 포함한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B22F 9/007 (2013.01)

B22F 9/06 (2013.01)

C22C 1/11 (2023.01)

C22C 2200/02 (2013.01)

(72) 발명자

류옥하

서울특별시 관악구 관악로 1(신림동)

이명준

서울특별시 관악구 관악로 1(신림동)

곽민경

서울특별시 관악구 관악로 1(신림동)

명세서

청구범위

청구항 1

Zr, Ni, Cu, 및 Al을 포함하는 4원계 비정질 합금 매트릭스; 및

상기 4원계 비정질 합금 매트릭스 내부에 분산되고, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 군에서 선택된 2개 이상의 원소를 포함하는 컴플렉스 과고용 합금(Complex concentrated alloy, CCA)을 포함하고,

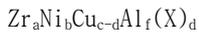
상기 컴플렉스 과고용 합금은 단일상의 체심 입방 구조(Body-centered cubic, BCC)이고,

상기 4원계 비정질 합금 매트릭스의 총량 100 원자% 중에서, 상기 Ni는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Cu는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Al는 6 내지 18 원자%로 포함되고, 상기 Zr는 잔부로 포함되는,

비정질 합금이며,

상기 비정질 합금의 전체 조성은 화학식 1로 표시되고,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 X는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 그룹에서 선택된 2개 이상의 원소를 포함하고,

상기 b는 2 내지 29이고,

상기 (c-d)는 2 내지 29이고,

상기 d는 1 내지 10이고,

상기 f는 6 내지 18이며,

상기 a는 100-(b+c+f)이다.

상기 화학식 1의 X는 하기 수학식 1을 만족하는,

비정질 합금:

[수학식 1]

$$10.0 \leq \{(1/3)*(x+n+o+p) + (1/6.9)*y + (1/7)*(z+m)\}$$

상기 수학식 1에서,

x는 상기 화학식 1 내 Ti의 원자 분율이고;

y는 상기 화학식 1 내 Zr의 원자 분율이고;

z는 상기 화학식 1 내 Hf의 원자 분율이고;

m은 상기 화학식 1 내 V의 원자 분율이고;

n은 상기 화학식 1 내 Nb의 원자 분율이고;

o는 상기 화학식 1 내 Ta의 원자 분율이고;

p는 상기 화학식 1 내 Mo의 원자 분율이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 비정질 매트릭스의 내부에 분산된 콤플렉스 준결정 클러스터(Complex quasicrystal cluster)를 더 포함하는 비정질 합금.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 콤플렉스 준결정 클러스터는 복수 개의 준결정 핵(Quasicrystal nuclei, QC) 및 상기 준결정 핵이 존재하지 않는 영역인 자유 부피(Free volume) 영역을 포함하고;

상기 준결정 핵은 1개 당, 복수 개의 기초 클러스터(Principle cluster) 및 상기 복수 개의 기초 클러스터를 접착시키는 접착 원소(Glue atom)를 포함하고,

상기 기초 클러스터는 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스를 구성하는 원소 중 Zr 및 Ni를 포함하는 비정질 합금.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 기초 클러스터는 1개 당, 1:1 내지 3:1의 원자비로 Zr 및 Ni를 포함하는 비정질 합금.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 기초 클러스터는 이십면체 구조이고;

상기 기초 클러스터는 1개 당, 9개의 Zr과 3개의 Ni가 이십면체 구조의 기본 골격을 형성하고, 상기 이십면체 구조의 기본 골격 중심(Center)에 1개의 Ni가 위치하는 비정질 합금.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 접착 원소(Glue atom)는 상기 콤플렉스 과고용 합금을 구성하는 원소 중 적어도 1개를 포함하는 비정질 합금.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에서,

상기 X는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 그룹에서 선택된 4개 이상의 원소를 포함하는 비정질 합금.

청구항 11

제1항에서,

상기 비정질 합금의 과냉각 액체 영역은 20 K 이상인 비정질 합금.

청구항 12

제1항에서,

상기 비정질 합금은 1 mm 두께의 판상 시편에 대한 3점 굽힘 시험 시 연신율이 5% 이상인 비정질 합금.

청구항 13

제1항에서,

상기 비정질 합금은 종횡비(aspect ratio)가 1 이상 3.5 이하인 시편에 대해, 종횡비가 1을 만족할 때까지 압축 시험하였을 때, 과단율이 0%인 비정질 합금.

청구항 14

제1항에서,

상기 비정질 합금은 0.01 내지 2.0 mm 두께의 시편에 대한 파괴 시험 시 $100 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상의 파괴 인성을 가지는 비정질 합금.

청구항 15

제1항에서,

상기 비정질 합금은, 0.01 내지 2.0 mm 크기의 시편에 대해 탄성 범위 내에서 피로 시험 및 10회의 열반복 공정을 연속적으로 수행한 뒤, 피로 수명이 2배 이상 증가하는 비정질 합금.

청구항 16

제1항에서,

상기 비정질 합금은, $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하인 환경과 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상인 환경을 각각 20 초 이상의 시간 동안 교대로 수행하는 것을 1회의 열변형 사이클로 할 때, 2 mm 크기의 봉상 시편에 10회의 열변형 사이클 후 엔탈피 값 감소율이 20 % 이상인 비정질 합금.

청구항 17

제1항에서,

상기 비정질 합금은 제1 합금 원소들 및 제2 합금 원소들을 포함하는 용탕을 냉각시켜 제조되는 것이고,

상기 용탕의 냉각 시 임계 냉각 속도가 10^0 K/s 이상 10^6 K/s 이고,

상기 용탕의 두께가 10 μm 이상 20 mm 이하인 비정질 합금.

청구항 18

Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 군에서 선택된 2 개 이상을 포함하는 컴플렉스 과고용 합금(Complex Concentrated Alloy, CCA)을 제조하고, 상기 컴플렉스 과고용 합금은 단일상의 체심 입방 구조(Body-centered cubic, BCC)인 제1 단계;

Zr, Ni, Cu, 및 Al을 상기 컴플렉스 과고용 합금과 혼합하여 혼합물을 제조하는 제2 단계;

상기 혼합물을 용융시켜 용탕을 제조하는 제3 단계; 및

상기 용탕을 냉각시켜 비정질 합금을 획득하는 제4 단계

를 포함하는 비정질 합금의 제조 방법이고,

상기 Zr, Ni, Cu, 및 Al의 총량 100 원자% 중에서, 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스의 총량 100 원자% 중에서, 상기 Ni는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Cu는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Al는 6 내지 18 원자%로 포함되고, 상기 Zr는 잔부이고,

상기 비정질 합금의 전체 조성은 화학식 1로 표시되고,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 X는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 그룹에서 선택된 2개 이상의 원소를 포함하고,

상기 b는 2 내지 29이고,

상기 (c-d)는 2 내지 29이고,

상기 d는 1 내지 10이고,

상기 f는 6 내지 18이며,

상기 a는 100-(b+c+f)이다.

상기 화학식 1의 X는 하기 수학적 1을 만족하는,

비정질 합금:

[수학적 1]

$$10.0 \leq \{(1/3)*(x+n+o+p) + (1/6.9)*y + (1/7)*(z+m)\}$$

상기 수학적 1에서,

x는 상기 화학식 1 내 Ti의 원자 분율이고;

y는 상기 화학식 1 내 Zr의 원자 분율이고;

z는 상기 화학식 1 내 Hf의 원자 분율이고;

m은 상기 화학식 1 내 V의 원자 분율이고;

n은 상기 화학식 1 내 Nb의 원자 분율이고;

o는 상기 화학식 1 내 Ta의 원자 분율이고;

p는 상기 화학식 1 내 Mo의 원자 분율이다.

청구항 19

제18항에서,

상기 제4 단계에서 임계 냉각 속도가 10^0 K/s 이상 10^6 K/s 이하인 비정질 합금의 제조 방법.

청구항 20

제19항에서,

상기 제4 단계에서 용탕의 두께가 10 μ m 이상 20 mm 이하인 비정질 합금의 제조 방법.

청구항 21

제1항, 제3항 내지 제7항, 및 제10항 내지 제17항 중 어느 한 항의 비정질 합금을 포함하는 제품.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 제품은 스포츠 용품, 의료 기기, 시계의 기어, 전자기기의 내장재, 전자기기의 외장재, 또는 스마트 로봇의 구동부인 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 비정질 합금, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 제품에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 비정질 합금은 차세대 고품질 구조용 소재로 각광받고 있다. 구체적으로, 비정질 합금은 구성 원자가 주기적으로 배열되지 않은 비결정성 고체로서, 결정질 합금보다 강도 및 탄성 한계가 높을 뿐만 아니라 내부식성 및 성형능이 우수하다.

[0005] 다만, 비정질 합금은 상온 부근에서 연성이 거의 나타나지 않고, 파괴 인성(Fracture toughness)이 낮아, 구조용 재료로 상용화되기에는 제약이 있다.

[0007] 이와 관련하여, 비정질 합금의 연성을 향상시키기 위한 여러 시도가 이어지고 있다.

[0008] 예를 들어, 비정질 합금 제조 과정에서 다양한 원소를 첨가하여 비정질 구조를 제어하거나, 비정질 합금 제조 후 변형을 가하여 전단띠를 형성하거나 국부적으로 구조 팽창(Dilatation)을 형성하는 것이다.

[0009] 그러나, 비정질 구조의 본질적인 특성 상, 상기 시도에도 불구하고 연성 증가 정도는 극히 제한적이고, 오히려 재료 강도의 급격한 열화시키는 경우가 많다.

[0011] 최근에는, 단일 결정 격자 구조내 다중 원소의 무질서한 원자배열을 가진 하이엔트로피 합금 및 컴플렉스 과용 합금(Complex concentrated alloy, CCA)이 개발되고 있다.

[0012] 우선, 하이엔트로피 합금은, 이를 구성하는 모든 원소가 서로 동일 또는 유사한 원자 분율을 가지는 합금 시스템이다. 다시 말해, 하이엔트로피 합금을 구성하는 모든 원소는 주 원소로서 작용하고, 높은 혼합 엔트로피를 유발한다. 이에, 하이엔트로피 합금은 고온에서도 금속간 화합물(Intermetallic compound) 이나 중간체 화합물을 형성하지 않고 안정한 고용체를 형성한다.

[0013] CCA의 경우, 하이엔트로피 합금으로부터 확장된 개념이다. 이러한 CCA를 구성하는 치환형 고용 원소의 분율은, 각 원소별로 5 내지 95 원소%의 넓은 범위를 가질 수 있고, 단일 결정격자 구조 내에서 용질 원소간 긴밀한 상호 작용을 할 수 있다. 이에, 용질 원소가 기지 원소에 의해 둘러싸인 무질서한 액상 구조를 가진 일반적인 비

정질 합금과는 다른 특성을 나타낼 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 일 구현예는, 상기 CCA의 개념에서 더 나아가, 4원계 비정질 합금 매트릭스에 CCA를 첨가한, 신규한 비정질 합금을 제공한다.
- [0016] 다른 일 구현예는, 상기 신규한 비정질 합금을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0017] 또 다른 일 구현예는, 상기 신규한 비정질 합금을 포함하는 제품을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0019] 일 구현예는 Zr, Ni, Cu, 및 Al을 포함하는 4원계 비정질 합금 매트릭스; 및 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스 내부에 분산되고, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 군에서 선택된 2개 이상의 원소를 포함하는 콤플렉스 과고용 합금(Complex concentrated alloy, CCA)을 포함하는 비정질 합금을 제공한다.
- [0020] 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스의 총량 100 원자% 중에서, 상기 Ni는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Cu는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Al은 6 내지 18 원자%로 포함되고, 상기 Zr는 잔부로 포함된다.
- [0022] 상기 콤플렉스 과고용 합금은 단일상의 체심 입방 구조(Body-centered cubic, BCC)일 수 있다.
- [0024] 상기 비정질 매트릭스의 내부에 분산된 콤플렉스 준결정 클러스터(Complex quasicrystal cluster)를 더 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 콤플렉스 준결정 클러스터는 복수 개의 준결정 핵(Quasicrystal nuclei, QC) 및 상기 준결정 핵이 존재하지 않는 영역인 자유 부피(Free volume) 영역을 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 준결정 핵은 1개 당, 복수 개의 기초 클러스터(Principle cluster) 및 상기 복수 개의 기초 클러스터를 접착시키는 접착 원소(Glue atom)를 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 기초 클러스터는 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스를 구성하는 원소 중 Zr 및 Ni를 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 기초 클러스터는 1개 당, 1:1 내지 3:1의 원자비로 Zr 및 Ni를 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 기초 클러스터는 이십면체 구조일 수 있다.
- [0031] 상기 기초 클러스터는 1개 당, 9개의 Zr과 3개의 Ni가 이십면체 구조의 기본 골격을 형성하고, 상기 이십면체 구조의 기본 골격 중심(Center)에 1개의 Ni가 위치할 수 있다.
- [0033] 상기 접착 원소(Glue atom)는 상기 콤플렉스 과고용 합금을 구성하는 원소 중 적어도 1개를 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 비정질 합금의 전체 조성은 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [0036] [화학식 1]
- [0037] $Zr_aNi_bCu_{c-d}Al_f(X)_d$
- [0038] 상기 화학식 1에서, 상기 X는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 그룹에서 선택된 2 개 이상의 원소를 포함하고, 상기 b는 2 내지 29이고, 상기 (c-d)는 2 내지 29이고, 상기 d는 1 내지 10이고, 상기 f는 6 내지 18이며, 상기 a는 100-(b+c+f)이다.
- [0039] 상기 화학식 1의 X는 하기 수학식 1을 만족할 수 있다:
- [0040] [수학식 1]
- [0041] $10.0 \leq \{(1/3)*(x+n+o+p) + (1/6.9)*y + (1/7)*(z+m)\}$
- [0042] 상기 수학식 1에서, x는 상기 화학식 1 내 Ti의 원자 분율이고; y는 상기 화학식 1 내 Zr의 원자 분율이고; z는 상기 화학식 1 내 Hf의 원자 분율이고; m은 상기 화학식 1 내 V의 원자 분율이고; n은 상기 화학식 1 내 Nb의 원자 분율이고; o는 상기 화학식 1 내 Ta의 원자 분율이고; p는 상기 화학식 1 내 Mo의 원자 분율이다.

- [0043] 상기 X는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 그룹에서 선택된 4 개 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 비정질 합금의 과냉각 액체 영역은 20 K 이상일 수 있다.
- [0046] 상기 비정질 합금은 1 mm 두께의 판상 시편에 대한 3점 굽힘 시험 시 연신율이 5% 이상일 수 있다.
- [0047] 상기 비정질 합금은 중횡비(aspect ratio)가 1 이상 3.5 이하인 시편에 대해, 중횡비가 1을 만족할 때까지 압축 시험하였을 때, 과단율이 0%일 수 있다.
- [0048] 상기 비정질 합금은 0.01 내지 2.0 mm 두께의 시편에 대한 파괴 시험 시, $100 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상의 파괴 인성을 가질 수 있다.
- [0049] 상기 비정질 합금은, 0.01 내지 2.0 mm 크기의 시편에 대해 탄성 범위 내에서 피로 시험 및 10회의 열반복 공정을 연속적으로 수행한 뒤, 피로 수명이 2배 이상 증가할 수 있다.
- [0050] 상기 비정질 합금은, $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하인 환경과 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상인 환경을 각각 20 초 이상의 시간 동안 교대로 수행하는 것을 1회의 열변형 사이클로 할 때, 2 mm 크기의 봉상 시편에 10 회의 열변형 사이클 후 엔탈피 값 감소율이 20 % 이상일 수 있다.
- [0052] 상기 비정질 합금은 상기 제1 합금 원소들 및 상기 제2 합금 원소들을 포함하는 용탕을 냉각시켜 제조되는 것이고, 상기 용탕의 냉각 시 임계 냉각 속도가 10^0 K/s 이상 10^6 K/s 이고, 상기 용탕의 두께가 10 μm 이상 20 mm 이하일 수 있다.
- [0054] 다른 일 구현예에서는, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 군에서 선택된 2 개 이상을 포함하는 컴플렉스 과고용 합금(Complex Concentrated Alloy, CCA)을 제조하는 제1 단계; Zr, Ni, Cu, 및 Al을 상기 컴플렉스 과고용 합금과 혼합하여 혼합물을 제조하는 제2 단계; 상기 혼합물을 용융시켜 용탕을 제조하는 제3 단계; 및 상기 용탕을 냉각시켜 비정질 합금을 수득하는 제4 단계를 포함하는 비정질 합금의 제조 방법을 제공한다.
- [0055] 상기 Zr, Ni, Cu, 및 Al의 총량 100 원자% 중에서, 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스의 총량 100 원자% 중에서, 상기 Ni는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Cu는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Al는 6 내지 18 원자%로 포함되고, 상기 Zr는 잔부이다.
- [0057] 상기 제4 단계에서 임계 냉각 속도가 10^0 K/s 이상 10^6 K/s 이하일 수 있다.
- [0058] 상기 제4 단계에서 용탕의 두께가 10 μm 이상 20 mm 이하일 수 있다.
- [0060] 또 다른 일 구현예는, 상기 비정질 합금을 포함하는 제품을 제공한다.
- [0061] 상기 제품은 스포츠 용품, 의료 기기, 시계의 기어, 전자기기의 내장재, 전자기기의 외장재, 또는 스마트 로봇의 구동부일 수 있다.

발명의 효과

- [0063] 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 4원계 비정질 합금 매트릭스에 CCA를 첨가하여 국부적 조성의 편차 및 구조의 복잡성 편차를 동시에 극대화한 것이다.
- [0064] 이에, 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 종래 비정질 합금에 대비하여, 넓은 과냉각 액체 영역을 가지고, 취성 한계를 뛰어넘는 고인성 특성을 가지면서도, 독특한 치유 특성을 가질 수 있다.
- [0065] 나아가, 일 구현예의 신규한 비정질 합금을 적용한 제품은, 열적 안정성 및 기계적 안정성을 가지면서도, 획기적으로 개선된 수명 특성을 가질 수 있다.

[0066]

도면의 간단한 설명

- [0067] 도 1은, 상기 컴플렉스 과고용 합금이 가지는 단일상의 체심 입방 구조(Body-centered cubic, BCC)를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2는, 상기 컴플렉스 과고용 합금에 포함될 수 있는 원소 후보군을 선정하는 근거를 설명하기 위한 도면이다.

도 3은, 상기 킴플렉스 준결정 클러스터를 나타낸 개략도이다.

도 4는, 상기 이십면체 구조의 기초 클러스터 및 상기 접착 원소의 결합을 통한 준결정 핵의 형성을 나타낸 개략도이다.

도 5는, 종래 비정질 합금의 클러스터 부피와 클러스터 레벨 프래서의 관계를 나타내는 그래프(위); 및 일 구현예의 신규한 비정질 합금에 상기 킴플렉스 준결정 클러스터가 존재하는 경우, 클러스터 부피와 클러스터 레벨 프래서의 관계를 나타내는 그래프(아래)이다.

도 6은, 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스에서 Al 함량이 일정한 평면을 도기한 Zr-Ni-Cu-Al 4원계 상태로, Al의 함량이 각각 6 원자%, 12 원자%, 또는 18 원자%인 단면을 표시하였다. (맨 위) 또한, Zr-Ni-Cu-Al 4원계 상태에서 Al의 함량이 각각 6 원자%, 12 원자%, 또는 18 원자%인 단면의 Zr-enrich 영역 상태도에 대하여, 임계 냉각 속도 10^6 K/s 이하로 두께 10 μm 이상의 비정질 형성이 가능한 조성 범위 및 열처리 시 석출되는 초석상을 나타낸 그래프 (아래 3개)이다.

도 7은, $\text{Ti}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{25}\text{Mo}_{25}$, $\text{Ti}_{15}\text{V}_{38}\text{Nb}_{23}\text{Hf}_{24}$, $\text{Ti}_{32.5}\text{Zr}_{30.8}\text{Nb}_{14.8}\text{Hf}_{21.9}$, 및 $\text{Ti}_{20}\text{Nb}_8\text{Ta}_8\text{Mo}_{32}\text{V}_{32}$ 의 각 조성의 2 mm 봉상 CCA 시편에 대한 X-선 회절 분석 그래프이다.

도 8은, $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_8(\text{Ti}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{25}\text{Mo}_{25})_2$ 조성의 2 mm 봉상 비정질 합금 시편에 대한 X-선 회절 분석 그래프이다.

도 9는 $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_8(\text{Ti}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{25}\text{Mo}_{25})_2$ 조성의 2 mm 봉상 비정질 합금 시편에 대한 시차 주사 열량 분석 그래프 (왼쪽), 첫번째 결정화 거동의 첨점까지 열처리 후 X-선 회절 분석 그래프 (오른쪽)이다.

도 10은, $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{15-d}\text{Al}_8(\text{CCA})_d$ 조성에서 CCA는 $\text{Ti}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{25}\text{Mo}_{25}$ 로 하되 그 함량(d)을 0 원자%(미첨가)로 한 경우 및 2 원자%로 한 경우 각각, 2 mm 봉상 비정질 합금 시편에 대한 압축 시험 결과 그래프이다. 첨부한 도면은 2 원자%로 CCA를 포함하는 비정질 시편에 대해 40% 압축 변형 후 외형을 보여주는 사진이다.

도 11은, $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{15-d}\text{Al}_8(\text{CCA})_d$ 조성에서 CCA는 $\text{Ti}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{25}\text{Mo}_{25}$ 로 하되 그 함량(d)을 0 원자%(미첨가)로 한 경우 및 2 원자%로 한 경우 각각, 1 mm 두께의 판상 비정질 합금 시편에 대한 3점 굽힘 시험 결과 그래프이다.

도 12는, $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_8(\text{Ti}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{25}\text{Mo}_{25})_2$ 조성에서, 열소성 가공을 통해 제조한 single notch (notch length = 2.5 mm ($a/W = 0.5$), notch root radius, $\rho = 10 \mu\text{m}$)를 가진 1 mm 두께의 판상 비정질 합금 시편의 파괴인성 측정 결과이고(위), 각각의 Load 조건에서 notch tip의 크랙 전파 거동을 확인할 수 있는 주사전자 현미경 이미지들(아래)이다.

도 13은, $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_8(\text{Ti}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{25}\text{Mo}_{25})_2$ 조성에서, 2 mm 크기의 봉상 비정질 합금 시편 주조 직후(as-cast) 및 주조 후 10 회 치유 사이클 후 각각에 대한, 시차 주사 열량 분석 그래프와 구조 완화 영역을 확대한 도면 (삽입)이다.

도 14는, $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_8(\text{Ti}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{25}\text{Mo}_{25})_2$ 조성에서, 2 mm 크기의 봉상 비정질 합금 시편 주조 직후(as-cast), 50% 압축 변형 후, 그리고 50% 압축 변형 후 10회 치유 사이클을 진행한 시편에 대해 시차 주사 열량 분석 그래프이다.

도 15는, $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_8(\text{Ti}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{25}\text{Mo}_{25})_2$ 의 조성에서, 10 μm 두께의 리본 비정질 합금 시편에 대하여 치유 사이클 회복 처리를 진행하지 않은 시편(as-spun)과 최대 피로 변형의 80% 변형 후 10회 치유 사이클 회복 처리를 진행한 시편에 대해 피로 시험을 수행한 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 이하, 구체적인 구현예에 대하여 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

[0070] (용어의 정의)

[0071] 여기서 사용되는 용어는 단지 예시적인 구현예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는

아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수 개의 표현을 포함한다.

- [0072] "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.
- [0073] "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0074] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [0075] "층"은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.
- [0076] "두께"는 예를 들어 주사전자현미경 등의 현미경으로 촬영한 사진을 통해 측정할 것일 수 있다.
- [0077] "원자%"는 원자 개수의 조성 비율을 의미한다.
- [0078] "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.
- [0079] "벌크"는 1 mm 이상의 두께를 가지거나 임계 냉각 속도 10^3 K/s 이하의 비정질 형성능을 가지는 것을 의미한다.
- [0081] **(비정질 합금)**
- [0082] 일 구현예는 신규한 비정질 합금을 제공한다.
- [0083] 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, Zr, Ni, Cu, 및 Al을 포함하는 4원계 비정질 합금 매트릭스; 및 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스 내부에 분산되고, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 군에서 선택된 2 개 이상의 원소를 포함하는 컴플렉스 과고용 합금(Complex concentrated alloy, CCA)을 포함한다.
- [0084] 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스의 총량 100 원자% 중에서, 상기 Ni는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Cu는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Al는 6 내지 18 원자%로 포함되고, 상기 Zr는 잔부로 포함된다. 구체적으로, 상기 Zr는 55 내지 73 원자%로 포함될 수 있다.
- [0085] 상기 조성 범위를 만족할 때, 국부적 조성의 편차 및 구조의 복잡성 편차를 동시에 극대화될 수 있다. 이에, 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 종래 비정질 합금에 대비하여, 넓은 과냉각 액체 영역을 가지고, 취성 한계를 뛰어넘는 고인성 특성을 가지면서도, 독특한 치유 특성을 가질 수 있다.
- [0086] 나아가, 일 구현예의 신규한 비정질 합금을 적용한 제품은, 열적 안정성 및 기계적 안정성을 가지면서도, 획기적으로 개선된 수명 특성을 가질 수 있다.
- [0088] 이하, 일 구현예의 신규한 비정질 합금을 더 상세히 설명한다.
- [0090] 컴플렉스 과고용 합금(Complex Concentrated Alloy, CCA)
- [0091] 앞서 언급한 바와 같이, 컴플렉스 과고용 합금은 단일상의 미세 구조를 나타내는 것이 일반적이다.
- [0092] 일 구현예의 신규한 비정질 합금에 있어서, 상기 컴플렉스 과고용 합금이 가지는 미세 구조는, 단일상의 체심 입방 구조(Body-centered cubic, BCC)일 수 있다. 도 1은 상기 컴플렉스 과고용 합금이 가지는 단일상의 체심 입방 구조(Body-centered cubic, BCC)를 개략적으로 도시한 것이다.
- [0093] 구체적으로, 일 구현예의 신규한 비정질 합금에 있어서, 상기 컴플렉스 과고용 합금은 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 군에서 선택된 2개, 3개, 4개, 5개, 6개, 또는 7개의 원소를 포함할 수 있다. 상기 컴플렉스 과고용 합금을 구성하는 원소의 함량은, 각 원소별로 5 내지 95 원소%의 넓은 범위 내에서 선택될 수 있고, 목적하는 최종 비정질 합금의 특성에 따라 적절한 함량으로 선택될 수 있다.
- [0094] 특히, 상기 컴플렉스 과고용 합금을 구성하는 원소는 최소 2개이고, 그 구성 원소 수가 증가할수록 최종 비정질 합금의 특성이 향상될 수 있다. 특히, 상기 컴플렉스 과고용 합금을 구성하는 원소가 4개 이상일 때, 최종 비정

질 합금의 특성이 더욱 현저히 향상될 수 있다. 상기 최종 비정질 합금의 특성은 전술하거나 후술하는 바와 같다.

[0096] 도 2는 상기 컴플렉스 과고용 합금에 포함될 수 있는 원소 후보군을 선정하는 근거를 설명하기 위한 도면이고, 하기 표 1은 그 선정 결과를 정리한 표이다. 구체적으로, 하기 수학적 A의 비율을 나타낸 표이다.

[0097] [수학적 A]

[0098] $100\% \times \{(\text{상기 원소 후보군의 실제 반지름}) - (\text{상기 컴플렉스 과고용 합금에 포함되기에 이상적인 원자 반지름})\} / (\text{상기 컴플렉스 과고용 합금에 포함되기에 이상적인 원자 반지름})$

[0099] 상기 컴플렉스 과고용 합금에 포함되기에 이상적인 원자 반지름은, 후술되는 준결정 핵을 형성하기에 이상적인 원자 반지름을 의미할 수 있다.

[0100] Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo은 각각, 상기 반지름의 차이가 상기 수학적 A를 통하여 계산된 계산값이 -10 내지 +10 %의 범위 내에 있다. 특히, 상기 이상적인 원자 반지름은 Zr 원소 반지름의 90.2 %에 해당하는 0.1445 nm에 해당한다. 또한, 상기 컴플렉스 과고용 합금에는, 결정 격자내 과고용을 촉진하기 위해 서로 -10 내지 10 kJ/mol 범위 내로 유사한 혼합열 관계에 있는 원소들이 조합될 수 있다.

[0101] 상기 반지름의 차이 및 유사 혼합열 관계에 따라, 상기 컴플렉스 과고용 합금은 단일상의 체심 입방 구조를 형성할 수 있고, 비정질 합금 내의 복수 개의 기초 클러스터를 집착시키면서, 상기 복수 개의 기초 클러스터를 포함하는 준결정 핵 및 컴플렉스 준결정 클러스터를 용이하게 형성할 수 있다.

[0102] 특히, 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스에 대하여 상기 컴플렉스 과고용 합금을 첨가하는 경우, 개별 원소를 첨가하는 경우에 대비하여, 다종의 원소를 첨가함에도 불구하고 원소들의 용해가 원활하게 이루어지고, 별도의 석출물을 형성하거나 편석되지 않고 균질한 비정질 구조를 형성하도록 한다.

[0103] 나아가, 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스에 대하여 상기 컴플렉스 과고용 합금을 첨가하는 경우, 개별 원소를 첨가하는 경우에 대비하여, 첨가할 수 있는 원소의 종류 및/또는 수가 증가할 수 있다. 여기서, 첨가할 수 있는 원소의 종류 및/또는 수가 증가하면, 상기 비정질 합금 내에서 컴플렉스 준결정 클러스터가 생성되면서 그 구조적 복잡성이 증가하여, 상기 비정질 합금의 열가소성 성형성, 압축 응력에 대한 인성, 인장 응력에 대한 인성 등이 종합적으로 향상될 수 있다.

[0104] 상기 기초 클러스터, 상기 컴플렉스 준결정 클러스터 등에 대한 상세한 설명은 후술한다.

표 1

컴플렉스 과고용 합금 원소 후보군	원자 반지름 (nm)	수학적 A
V	0.1316	- 9.0 %
Mo	0.1362	- 5.8 %
Nb	0.1429	- 1.2 %
Ta	0.1430	- 1.0 %
Ti	0.1462	1.0 %
Hf	0.1577	9.0 %
Zr	0.1603	10.0 %

[0107] 컴플렉스 준결정 클러스터

[0108] 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스에 분산된 컴플렉스 준결정 클러스터 (Complex quasicrystal cluster)를 더 포함할 수 있다. 이는, 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스 및 상기 컴플렉스 과고용 합금을 포함함에 따른 것이다.

[0110] 도 3은 상기 컴플렉스 준결정 클러스터를 나타낸 개략도이고, 도 4는 상기 이십면체 구조의 기초 클러스터 및 상기 집착 원소의 결합을 통한 준결정 핵의 형성을 나타낸 개략도이다. 이하, 도 3 및 4를 참조하여 상기 컴플렉스 준결정 클러스터를 설명한다.

[0111] 우선, 상기 컴플렉스 준결정 클러스터를 top to bottom으로 설명하면 다음과 같다.

[0112] 상기 컴플렉스 준결정 클러스터(Complex quasicrystal cluster)는 복수 개의 준결정 핵(Quasicrystal nuclei),

QC; 복수 개는 multi-QC) 및 상기 준결정 핵이 존재하지 않는 영역인 자유 부피(Free volume) 영역을 포함할 수 있다.

- [0113] 상기 준결정 핵은, 기본 클러스터가 vertex sharing, line sharing, 또는 face sharing 형태로 결합하여 형성될 수 있고, 상대적으로 구성 원자들이 조밀하게 밀집(Densely packed)된 영역이다. 이와 달리, 상기 자유 부피 영역은 상기 준결정 핵이 존재하지 않는 영역을 의미하며 구성 원자들이 상대적으로 느슨하게 밀집(Loosely packed)된 영역에 주로 나타난다.
- [0114] 구체적으로, 상기 준결정 핵은 1개 당, 복수 개의 기초 클러스터(Principle cluster) 및 상기 복수 개의 기초 클러스터를 접착시키는 접착 원소(Glue atom)를 포함할 수 있다. 상기 준결정 핵은 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 복수 개의 기초 클러스터 및 상기 접착 원소의 결합 방법에 따라, vertex sharing, line sharing, 또는 face sharing 형태로 결합하여 형성될 수 있다.
- [0115] 보다 구체적으로, 상기 기초 클러스터는 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스를 구성하는 원소 중 Zr 및 Ni를 포함할 수 있다. 상기 기초 클러스터 1개 당 Zr 및 Ni를 1:1 내지 3:1의 원자비로 포함하여, 이십면체 구조를 형성할 수 있다. 상기 기초 클러스터 1개 당 Zr 및 Ni의 원자비가 상기 범위를 만족할 때, 상기 기초 클러스터의 결합 형상 및 크기를 조절할 수 있으며, 상기 컴플렉스 과고용 합금에 의하여 상기 기초 클러스터를 용이하게 연결하여, 상기 컴플렉스 준결정 클러스터 용이하게 형성할 수 있다.
- [0116] 보다 더 구체적으로, 상기 이십면체 구조의 기초 클러스터 1개 당, 9개의 Zr과 3개의 Ni가 이십면체 구조의 기본 골격을 형성(꼭지점에 위치)하고; 상기 이십면체 구조의 기본 골격 중심에 1개의 Ni가 위치할 수 있다.
- [0117] 한편, 상기 접착 원소는 상기 컴플렉스 과고용 합금을 구성하는 원소 중 적어도 1개를 포함할 수 있다. 서로 다른 기초 클러스터는, 서로 다른 접착 원소를 포함할 수 있다.
- [0119] 상기 컴플렉스 준결정 클러스터를 bottom to top으로 설명하면 다음과 같다.
- [0120] 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스 내부에서, Zr 및 Ni는 이십면체 구조의 기초 클러스터를 형성할 수 있다. 상기 컴플렉스 과고용 합금을 구성하는 원소 중 적어도 1개는 접착 원소로서 기능하여, 상기 복수 개의 기초 클러스터를 접착시킬 수 있다. 이에 따라, 상기 복수 개의 기초 클러스터 및 상기 접착 원소는 준결정 핵을 형성할 수 있다.
- [0121] 구체적으로, 상기 준결정 핵은 복수 개가 집합하여 상기 컴플렉스 준결정 클러스터를 형성하는데, 상기 컴플렉스 준결정 클러스터 내부에는 상기 준결정 핵이 존재하지 않는 영역인 자유 부피 영역도 존재한다.
- [0122] 이 외의 설명은 상기 top to bottom식 설명과 공통된다.
- [0124] 상기 컴플렉스 준결정 클러스터의 구조는, 일 구현예의 신규한 비정질 합금 내에서 '기본 단위체', 구체적으로, 외부 에너지 인가에 의한 변형 시 Shear transformation zone 등과 같은 '변형의 기본 단위체'로서의 역할을 할 수 있다.
- [0126] 도 5는 종래 비정질 합금의 클러스터 부피와 클러스터 레벨 프레셔의 관계를 나타내는 그래프(위); 및 일 구현예의 신규한 비정질 합금에 상기 컴플렉스 준결정 클러스터가 존재하는 경우, 클러스터 부피와 클러스터 레벨 프레셔의 관계를 나타내는 그래프(아래)이다.
- [0127] 여기서, "클러스터 레벨 프레셔"란, '클러스터'와 '클러스터 주변부'와의 misfit으로 인하여 발생하는 압력을 의미한다. 이는, '클러스터'의 구조적 다양성으로 인해 발생하는 부피 및 stiffness의 차이로 인하여 발생하는 것이다.
- [0128] 도 5을 참고하면, 종래 비정질 합금과 달리, 일 구현예의 신규한 비정질 합금에 상기 컴플렉스 준결정 클러스터가 존재하는 경우, 클러스터 레벨 프레셔의 분산도(fluctuation)와 복잡성(complexity)이 증가한다.
- [0129] 그 결과, 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 상기 컴플렉스 준결정 클러스터 간 레벨 프레셔의 총 편차가 커져, 응력 인가 시 효과적으로 응력이 분산되어 균일 변형 한계 응력이 월등하게 높아지고, 전단 변형의 활성화 에너지 (Activation energy)가 증가하며, 외부 에너지 인가시 내부에서 유발되는 총 변형율(total strain)이 상대적으로 증가하여, 1 mm 이상의 벌크 비정질에서도 고인성 특성을 나타내면서도 독특한 자가 치유 특성을 나타낼 수 있다.
- [0130] 일 구현예의 신규한 비정질 합금이 나타내는 물성에 대한 더 상세한 설명은 후술한다.

- [0132] 비정질 합금의 전체 조성
- [0133] 기본적으로, 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스의 총량 100 원자% 중에서, 상기 Al의 함량은 6 원자% 이상 18 원자% 이하이다. 이 범위에서, 상기 우수한 비정질 형성능이 구현되도록 조절할 수 있으며, 상기 함량 범위를 벗어나는 경우 비정질 형성능이 급격히 저하될 수 있다.
- [0135] 도 6은 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스에서 Al 함량이 일정한 평면을 도시한 Zr-Ni-Cu-Al 4원계 상태로, Al의 함량이 각각 6 원자%, 12 원자%, 또는 18 원자%인 단면을 표시하였다. (맨 위) 또한, Zr-Ni-Cu-Al 4원계 상태에서 Al의 함량이 각각 6 원자%, 12 원자%, 또는 18 원자%인 단면의 Zr-enrich 영역 상태도에 대하여, 임계 냉각 속도 10^6 K/s 이하로 두께 10 μm 이상의 비정질 형성이 가능한 조성 범위 및 열처리 시 석출되는 초석상을 나타낸 그래프 (아래 3개)이다. 도면에 따르면, 전술한 바와 같이, 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스의 총량 100 원자% 중에서, 상기 Ni는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Cu는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Al는 6 내지 18 원자%로 포함되고, 상기 Zr는 잔부로 포함된다.
- [0136] 상기 도 6에 대한 상세한 설명은 후술하기로 한다.
- [0138] 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 상기 도 6을 고려하여, 그 전체 조성이 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [0139] [화학식 1]
- [0140] $\text{Zr}_a\text{Ni}_b\text{Cu}_{c-d}\text{Al}_f(\text{X})_d$
- [0141] 상기 화학식 1에서, 상기 X는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 그룹에서 선택된 2 개 이상의 원소를 포함하고, 각 원소의 함량이 5 내지 95 원자%이고; 상기 b는 2 내지 29 원자%이고; 상기 (c-d)는 2 내지 29 원자%이고; 상기 d는 1 내지 10 원자%고; 상기 f는 6 내지 18 원자%이며; 상기 a는 $100-(b+c+f)$ 이다.
- [0143] 상기 화학식 1에서, ' $\text{Zr}_a\text{Ni}_b\text{Cu}_{c-d}\text{Al}_f$ ' 부분은 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스에 의한 것이고, '(X)_d' 부분은 상기 킴플렉스 과고용 합금에 의한 것일 수 있다.
- [0145] 구체적으로, 상기 화학식 1의 X는 하기 수학식 1을 만족할 수 있다:
- [0146] [수학식 1]
- [0147] $10.0 \leq \{(1/3)*(x+n+o+p) + (1/6.9)*y + (1/7)*(z+m)\}$
- [0148] 상기 수학식 1에서, x는 상기 화학식 1 내 Ti의 원자 분율이고; y는 상기 화학식 1 내 Zr의 원자 분율이고; z는 상기 화학식 1 내 Hf의 원자 분율이고; m은 상기 화학식 1 내 V의 원자 분율이고; n은 상기 화학식 1 내 Nb의 원자 분율이고; o는 상기 화학식 1 내 Ta의 원자 분율이고; p는 상기 화학식 1 내 Mo의 원자 분율이다.
- [0150] 상기 킴플렉스 과고용 합금이 상기 수학식 1을 만족함으로써, 상기 킴플렉스 준결정 클러스터 간 레벨 프래셔의 총 분포가 극대화되어, 일 구현예의 신규한 비정질 합금의 열적 안정성 및 기계적 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0152] 보다 구체적으로, 상기 X는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 그룹에서 선택된 4개 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [0153] 이에 따라, 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 총 8원계 이상의 합금이 될 수 있고, 구성 엔트로피의 큰 증가를 통한 하이엔트로피 효과를 통해 구조적 복잡성 및 화학적 복잡성이 극대화되어, 열적 안정성뿐 아니라 초고인성 특성을 나타내면서도 더 향상된 자가 치유 특성을 나타낼 수 있다.
- [0155] 비정질 합금의 물성
- [0156] 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 과냉각 액체 영역이 20 K 이상일 수 있고, 상한은 특별히 한정하지 않지만 200 K 이하일 수 있다.
- [0157] 구체적으로, 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 종래 비정질 합금에 대비하여 구조가 복잡화됨에 따라, 결정화 거동이 지연될 수 있다. 이에 따라, 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 유리 천이 온도 및 결정화 온도 사이에서 20 K 이상의 넓은 과냉각 액체 영역을 가질 수 있고, 우수한 열적 안정성 및 열가소성 성형능을 발휘할 수 있다.
- [0158] 특히, 상기 일 구현예의 신규한 비정질 합금이 나타내는 구조 복잡화는, 상기 킴플렉스 준결정 클러스터의 존재

에 의한 것일 수 있다.

- [0160] 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 1 mm 두께의 판상 시편에 대한 3점 굽힘 시험 시 연신율이 5% 이상일 수 있고, 상한은 특별히 한정하지 않지만 50 % 이하일 수 있다.
- [0161] 구체적으로, 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 높은 인성을 나타내고, 종래 비정질 합금에 대비하여 향상된 기계적 안정성을 발휘할 수 있다. 이에 따라, 일 구현예의 신규한 비정질 합금과 종래 비정질 합금을 동일한 조건 하에서 굽힘 시험하면, 전자는 후자보다 연신율이 높을 수 있다.
- [0162] 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 종횡비(aspect ratio)가 1 이상 3.5 이하인 시편에 대해, 종횡비가 1을 만족할 때까지 압축 시험하였을 때, 파단율이 0%일 수 있다. 종횡비가 1 미만의 경우, 기하학적으로 압축 파단이 일어나지 않는 비율이고 3.5 초과인 경우 버클링(Buckling)이 발생하여 상기 범위에서 배제하였다
- [0163] 상세하게는, 종횡비(aspect ratio)가 1 이상 3.5 이하, 구체적으로 2 내지 3, 보다 구체적으로 2 내지 3, 예컨대 2인 봉상 시편(2mm 크기의 봉상의 경우 4mm 높이)에서 50%의 변형이 일어난 비정질 합금의 경우; 50%의 변형 후의 종횡비가 1에 근접하게 된다.
- [0164] 예컨대, 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 2mm 크기의 봉상 시편에 대한 50% 압축 변형 시험 시, 압축 파단이 발생하지 않아, 파단율이 0%일 수 있다.
- [0165] 이처럼, 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 결정질 합금의 변형 거동과 유사한 수준의 초소성 거동을 가져, 종래 비정질 합금에 대비하여 향상된 기계적 안정성을 발휘할 수 있다. 이에 따라, 일 구현예의 신규한 비정질 합금과 종래 비정질 합금을 동일한 조건 하에서 압축 변형 시험하면, 전자는 후자보다 균일 변형 한계 응력이 월등하게 높아 압축 파단 자체가 발생하지 않을 수 있다(파단율 0%).
- [0166] 특히, 상기 일 구현예의 신규한 비정질 합금이 나타내는 초소성 거동은, 상기 컴플렉스 준결정 클러스터가 존재하여, 서로 다른 상기 컴플렉스 준결정 클러스터 간 레벨 프래서의 총 편차(Total deviation)가 증가한 것에 기인할 수 있다.
- [0167] 일 구현예의 신규한 비정질 합금은 0.01 내지 2.0 mm, 구체적으로 0.3 mm 두께의 파괴 인성 시편에 대한 시험 시, 파괴인성이 $100 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상일 수 있고, 상한은 특별히 한정하지 않지만 $300 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이하일 수 있다.
- [0169] 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 기계적 에너지, 전기적 에너지, 열적 에너지, 자기적 에너지 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함하는 외부 에너지가 인가되더라도, 변형 영역이 회복되는 독특한 자가 치유 특성을 나타낼 수 있다.
- [0170] 이처럼, 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 외부 에너지 인가 시 내부에서 유발되는 총 변형율(Total strain)이 상대적으로 증가하여, 독특한 자가 치유를 통해 그 본연의 특성을 효과적으로 회복할 수 있어, 종래 비정질 합금에 대비하여 장수명화를 도모할 수 있다.
- [0171] 구체적으로, 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 0.01 내지 2.0 mm 크기의 시편에 대해 탄성 범위 내에서 피로 시험 및 10회의 열반복 공정을 연속적으로 수행한 뒤, 피로 수명이 2배 이상 증가할 수 있다.
- [0172] 상기 열반복 공정은, -50 °C 이하인 환경과 100 °C 이상인 환경을 각각 20 초 이상의 시간 동안 교대로 수행하는 것을 1회의 열변형 사이클로 할 수 있다.
- [0173] 상기 비정질 합금 시편의 탄성 범위는 2% 내외일 수 있고, '피로 수명'이란 '피로 크랙의 전파로 인하여 최종적으로 비정질 합금이 파단에 이르렀을 때의 피로 파괴 사이클 수'를 의미할 수 있다.
- [0174] 예를 들어, 2 mm 크기의 봉상 시편에 10회의 열변형 사이클 후 엔탈피 값 감소율(구체적으로, 영구변형에 대한 치유)이 20% 이상일 수 있고, 상한은 특별히 한정하지 않지만 100 % 이하일 수 있다.
- [0175] 상기 엔탈피 값 감소율은 하기 수학적 식 2로 계산될 수 있다.
- [0176] [수학적 식 2]
- [0177] 엔탈피 감소율(%) = $100 * ((\text{변형 직후의 비정질 합금의 엔탈피} - \text{변형 이후 열변형 사이클 후 비정질 합금의 엔탈피}) / (\text{변형 직후의 비정질 합금의 엔탈피} - \text{제조된 직후의 비정질 합금의 엔탈피}))$
- [0178] 특히, 상기 일 구현예의 신규한 비정질 합금이 나타내는 자가 치유 거동은, 상기 컴플렉스 준결정 클러스터의 존재에 기인할 수 있다. 상기 일 구현예의 신규한 비정질 합금에서 전단파 형성에 의해 발생된 국부적 변형이

소성 변형 영역까지 이르는 경우에도, 상기 컴플렉스 준결정 클러스터 내 준결정 핵의 점성 유동(viscous flow) 저항성이 증가하여, 상기 컴플렉스 준결정 클러스터 간 레벨 프레스의 총 편차(deviation)가 증가하고, 파단을 지연할 수 있다.

[0180] 제법

[0181] 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 상기 제1 합금 원소들 및 상기 제2 합금 원소들을 포함하는 용탕을 냉각시켜 제조될 수 있고, 상기 용탕의 냉각시 임계 냉각 속도 및 상기 용탕의 두께를 각각 특정 범위로 제어할 때 비로소 상기 컴플렉스 준결정 클러스터를 포함하는 신규한 비정질 합금이 형성될 수 있다.

[0182] 여기서, “용탕의 두께”는 용탕에 의하여 형성되는 입체 형상에서 가장 작은 두께를 의미하는 것일 수 있다. 구체적으로, 용탕에 의하여 형성되는 입체 형상에서 상기 입체 형상의 내부를 통과하는 직선과 외부면이 형성하는 거리 중 가장 짧은 거리를 의미하는 것일 수 있다.

[0184] 상기 도 6을 참고하여, 일 구현예의 신규한 비정질 합금을 제조하는 과정에서 용탕의 냉각 과정을 구체적으로 설명한다.

[0185] 상기 용탕의 냉각시 임계 냉각 속도가 10^0 K/s 이상 10^6 K/s이고, 상기 용탕의 두께가 10 μ m 이상 20 mm 이하일 수 있다.

[0186] 여기서, 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스의 조성(상기 4원계 비정질 합금 매트릭스의 총량 100 원자% 중에서, 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스의 총량 100 원자% 중에서, 상기 Ni는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Cu는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Al은 6 내지 18 원자%로 포함되고, 상기 Zr는 잔부로 포함)을 만족할 때, 비로소 상기 용탕의 두께를 10 μ m 이상 20 mm 이하로 제어함과 동시에 상기 용탕의 냉각시 임계 냉각 속도를 10^0 K/s 이상 10^6 K/s의 범위 내로 제어할 수 있다.

[0187] 나아가, 상기 용탕의 냉각시 임계 냉각 속도 및 상기 용탕의 두께가 각각 상기 범위를 만족할 때, 비로소 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스 및 이에 분산된 상기 컴플렉스 과고용 합금을 포함하는 신규한 비정질 합금이 수득될 수 있다.

[0189] 상기 제법 관련 상세한 설명은 후술하기로 한다.

[0191] **(비정질 합금의 제조 방법)**

[0192] 다른 일 구현예는, 전술한 일 구현예의 신규한 비정질 합금을 제조하는 방법을 제공한다.

[0193] 구체적으로, 일 구현예는, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 군에서 선택된 2 개 이상을 포함하는 컴플렉스 과고용 합금(Complex concentrated alloy, CCA)을 제조하는 제1 단계; Zr, Ni, Cu, 및 Al을 상기 컴플렉스 과고용 합금과 혼합하여 혼합물을 제조하는 제2 단계; 상기 혼합물을 용융시켜 용탕을 제조하는 제3 단계; 및 상기 용탕을 냉각시켜 비정질 합금을 수득하는 제4 단계를 포함하여, 신규한 비정질 합금을 제조하는 방법을 제공한다.

[0194] 상기 Zr, Ni, Cu, 및 Al의 총량 100 원자% 중에서, 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스의 총량 100 원자% 중에서, 상기 Ni는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Cu는 2 내지 29 원자%로 포함되고, 상기 Al은 6 내지 18 원자%로 포함되고, 상기 Zr는 잔부로 포함된다.

[0195] 상기 조성의 컴플렉스 과고용 합금을 먼저 제조하고(제1 단계), 상기 포함하는 4원계 비정질 합금 매트릭스의 원료가 되는 원소들을 첨가한 뒤(제2 단계), 상기 혼합물을 용융시켜 용탕을 제조하고(제3 단계), 최종적으로 상기 용탕을 냉각시킴(제4단계)으로써, 신규한 비정질 합금을 제조할 수 있다.

[0197] 이하, 전술한 내용과 중복되는 설명은 생략하고, 일 구현예에서 신규한 비정질 합금을 제조하는 각 단계를 상세히 설명한다.

[0199] 컴플렉스 과고용 합금의 제조 단계(제1 단계)

[0200] 우선, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 군에서 선택된 2 개 이상의 원소를 포함하여 컴플렉스 과고용 합금을 제조한다. 구체적으로, 상기 군에서 선택된 2개, 3개, 4개, 5개, 6개, 또는 7개 원소를 포함하여 컴플렉스 과고용 합금을 제조한다.

[0201] 상기 컴플렉스 과고용 합금의 제조시, 목적하는 최종 비정질 합금의 특성에 따라, 용질 원소의 상호 작용이 활

성화되는 5 내지 95 원소%의 넓은 범위 내에서 각 원소별 함량을 결정할 수 있다.

- [0202] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 컴플렉스 과고용 합금을 구성하는 원소는 최소 2개이고, 그 구성 원소 수가 증가할수록 최종 비정질 합금의 특성이 향상될 수 있다. 특히, 상기 컴플렉스 과고용 합금을 구성하는 원소가 4개 이상일 때, 최종 비정질 합금의 특성이 더욱 현저히 향상될 수 있다. 상기 최종 비정질 합금의 특성은 전술하거나 후술하는 바와 같다.
- [0204] 혼합 단계(제2 단계)
- [0205] 상기 제1 단계 이후, 4원계 비정질 합금 매트릭스의 원료가 되는 원소들(즉, Zr, Ni, Cu, 및 Al)과 컴플렉스 과고용 합금을 혼합하여, 혼합물을 제조한다.
- [0207] 상기 혼합물 제조 시, 최종 목적하는 비정질 합금의 조성에 따라, 화학양론적 원자비를 결정할 수 있다.
- [0209] 용탕 제조 단계(제3 단계)
- [0210] 상기 제2 단계 이후, 상기 혼합물을 용융시켜 용탕을 제조한다.
- [0212] 구체적으로, 용융 시 온도 범위는 500 내지 3500 °C일 수 있고, 시간은 1 초 이상 1 시간 이내일 수 있다.
- [0214] 냉각 단계(제4 단계)
- [0215] 상기 제3 단계 이후, 상기 용탕을 냉각시킨다.
- [0217] 상기 제4 단계에서, 상기 4원계 비정질 합금 매트릭스 및 상기 컴플렉스 과고용 합금을 포함하는 비정질 합금이 형성될 수 있다.
- [0218] 구체적으로, 상기 제4 단계에서, 복수 개의 기초 클러스터가 형성되고, 상기 접착 원소가 상기 복수 개의 기초 클러스터를 접착시켜 준결정 핵을 형성할 수 있다. 이 과정은 급속 냉각 과정에서 이루어지고 준결정 핵이 결정화의 seed 역할을 하므로, 상기 준결정 핵은 '급랭 핵'이라 지칭할 수 있다.
- [0220] 상기 제4 단계가 특히, 상기 제4 단계에서 임계 냉각 속도는 10^0 K/s 이상 10^6 K/s 이하이고; 용탕의 두께가 10 μ m 이상 20 mm 이하일 수 있다. 이 범위를 만족할 때, 비로소 복수 개의 준결정 핵 및 상기 준결정 핵이 존재하지 않는 영역인 자유 부피 영역을 포함하는 상기 컴플렉스 준결정 클러스터가 형성될 수 있다.
- [0222] **(제품)**
- [0223] 또 다른 일 구현예는, 전술한 일 구현예의 신규한 비정질 합금을 포함하는 제품을 제공한다.
- [0224] 일 구현예의 신규한 비정질 합금을 적용한 제품은, 열적 안정성 및 기계적 안정성을 가지면서도, 획기적으로 개선된 수명 특성을 가질 수 있다.
- [0225] 상기 제품은 스포츠 용품, 의료 기기, 시계의 기어, 전자기기의 내장재, 전자기기의 외장재, 또는 스마트 로봇의 구동부일 수 있다. 다만, 이는 예시일 뿐이며, 더 다양한 제품에 적용될 수 있다.
- [0227] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기한 실시예는 본 발명의 일 예 일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0229] **(시험예)**
- [0231] **시험예 1: 4원계 리본 비정질 합금의 주조 후, 첫 번째 결정화 후 XRD**
- [0232] Al의 함량을 각각 6 원자%, 12 원자%, 또는 18 원자%로 고정된 뒤, Ni 및 Cu의 각 함량을 하기 표 2에 따라 변경하고, Zr는 잔부로 하여, Zr, Ni, Cu, 및 Al을 포함하는 4원계 비정질 합금 원료 혼합물을 제조하였다.
- [0233] 상기 4원계 비정질 합금 원료 혼합물을 2000 °C에서 10 분 동안 용융시켜, 용탕을 제조하였다. 상기 용탕을 10^6 °C/s의 냉각 속도로 1 초 이하의 시간 동안 냉각시킨 뒤, 10 μ m의 리본 형태로 성형하여, 4원계 비정질 합금 시편으로 수득하였다.
- [0234] X-선 회절 분석기(New D8 Advance, Bruker Corporation)를 이용하여 구조를 분석하여, 4원계 비정질 합금 시편 내부에 결정상 석출 여부를 확인하고, 특히 가열시 초석상(Primary phase)을 분석하여 Zr₂Ni 상 또는 준결정(Icosahedral phase, I-phase)상이 형성되는지 여부를 확인한 뒤, 그 결과를 도 6 및 하기 표 2에 정리하였다.

표 2

조성	10 μm 리본 비정질 형성 여부	초석상
Zr65Ni28Cu1Al6	X	-
Zr65Ni26Cu3Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni21Cu7Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni18Cu11Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni14Cu15Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni10Cu19Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni6Cu23Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni1Cu28Al6	0	Zr2Cu
Zr67Ni26Cu1Al6	X	-
Zr67Ni24Cu3Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni20Cu7Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni16Cu11Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni12Cu15Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni8Cu19Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni4Cu23Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr69Ni24Cu1Al6	X	-
Zr69Ni22Cu3Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr69Ni18Cu7Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr69Ni14Cu11Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr69Ni10Cu15Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr69Ni6Cu19Al6	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr69Ni1Cu24Al6	0	Zr2Cu
Zr71Ni22Cu1Al6	X	-
Zr71Ni20Cu3Al6	0	I-phase
Zr71Ni16Cu7Al6	0	I-phase
Zr71Ni12Cu11Al6	0	I-phase
Zr71Ni8Cu15Al6	0	I-phase
Zr71Ni4Cu19Al6	0	I-phase
Zr73Ni20Cu1Al6	X	-
Zr73Ni18Cu3Al6	0	I-phase
Zr73Ni14Cu7Al6	0	I-phase
Zr73Ni10Cu11Al6	0	I-phase
Zr73Ni6Cu15Al6	0	I-phase
Zr73Ni1Cu20Al6	X	-
Zr75Ni18Cu1Al6	X	-
Zr75Ni16Cu3Al6	0	β-Zr
Zr75Ni14Cu5Al6	0	β-Zr
Zr75Ni12Cu7Al6	0	β-Zr
Zr75Ni10Cu9Al6	0	β-Zr
Zr75Ni8Cu11Al6	0	β-Zr
Zr75Ni6Cu13Al6	0	β-Zr
Zr75Ni4Cu15Al6	0	β-Zr
Zr75Ni1Cu17Al6	X	-
Zr77Ni16Cu1Al6	X	-
Zr77Ni14Cu3Al6	X	-
Zr77Ni12Cu5Al6	X	-
Zr77Ni10Cu7Al6	X	-
Zr77Ni8Cu9Al6	X	-
Zr77Ni6Cu11Al6	X	-
Zr77Ni4Cu13Al6	X	-
Zr77Ni1Cu16Al6	X	-
Zr59Ni28Cu1Al12	X	-
Zr59Ni26Cu3Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu

[0236]

Zr59Ni21Cu7Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr59Ni18Cu11Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr59Ni14Cu15Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr59Ni10Cu19Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr59Ni6Cu23Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr59Ni1Cu28Al12	0	Zr2Cu
Zr61Ni26Cu1Al12	X	-
Zr61Ni24Cu3Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr61Ni20Cu7Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr61Ni16Cu11Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr61Ni12Cu15Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr61Ni8Cu19Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr61Ni4Cu23Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr63Ni24Cu1Al12	X	-
Zr63Ni22Cu3Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr63Ni18Cu7Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr63Ni14Cu11Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr63Ni10Cu15Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr63Ni6Cu19Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr63Ni1Cu24Al12	0	Zr2Cu
Zr65Ni22Cu1Al12	X	-
Zr65Ni20Cu3Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni16Cu7Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni12Cu11Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni8Cu15Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni4Cu19Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni20Cu1Al12	X	-
Zr67Ni18Cu3Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni14Cu7Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni10Cu11Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni6Cu15Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni1Cu20Al12	0	Zr2Cu
Zr69Ni18Cu1Al12	X	-
Zr69Ni16Cu3Al12	0	I-phase
Zr69Ni14Cu5Al12	0	I-phase
Zr69Ni12Cu7Al12	0	I-phase
Zr69Ni10Cu9Al12	0	I-phase
Zr69Ni8Cu11Al12	0	I-phase
Zr69Ni6Cu13Al12	0	I-phase
Zr69Ni4Cu15Al12	0	I-phase
Zr69Ni1Cu17Al12	0	Zr2Cu
Zr70Ni9Cu9Al12	0	I-phase
Zr71Ni16Cu1Al12	X	-
Zr71Ni14Cu3Al12	0	I-phase
Zr71Ni12Cu5Al12	0	I-phase
Zr71Ni10Cu7Al12	0	I-phase
Zr71Ni18Cu9Al12	0	I-phase
Zr71Ni6Cu11Al12	0	I-phase
Zr71Ni4Cu13Al12	0	I-phase
Zr71Ni1Cu16Al12	0	Zr2Cu
Zr73Ni14Cu1Al12	X	-
Zr73Ni12Cu3Al12	0	I-phase
Zr73Ni10Cu5Al12	0	I-phase
Zr73Ni18Cu7Al12	0	I-phase
Zr73Ni6Cu9Al12	0	I-phase
Zr73Ni4Cu11Al12	0	I-phase
Zr73Ni1Cu14Al12	X	-
Zr75Ni12Cu1Al12	X	-

Zr75Ni10Cu3Al12	0	β -Zr
Zr75Ni18Cu5Al12	0	β -Zr
Zr75Ni6Cu7Al12	0	β -Zr
Zr75Ni4Cu9Al12	0	β -Zr
Zr75Ni2Cu11Al12	X	-
Zr77Ni8Cu3Al12	X	-
Zr77Ni6Cu5Al12	X	-
Zr77Ni3Cu8Al12	X	-
Zr65Ni8Cu15Al12	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr55Ni26Cu1Al18	X	-
Zr55Ni24Cu3Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr55Ni20Cu7Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr55Ni16Cu11Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr55Ni12Cu15Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr5Ni8Cu19Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr55Ni4Cu23Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr57Ni24Cu1Al18	X	-
Zr57Ni22Cu3Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr57Ni18Cu7Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr57Ni14Cu11Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr57Ni10Cu15Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr57Ni6Cu19Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr57Ni1Cu24Al18	0	Zr2Cu
Zr59Ni22Cu1Al18	X	-
Zr59Ni20Cu3Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr59Ni16Cu7Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr59Ni12Cu11Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr59Ni8Cu15Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr59Ni4Cu19Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr61Ni20Cu1Al18	X	-
Zr61Ni18Cu3Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr61Ni14Cu7Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr61Ni10Cu11Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr61Ni6Cu15Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr61Ni1Cu20Al18	0	Zr2Cu
Zr63Ni18Cu1Al18	X	-
Zr63Ni16Cu3Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr63Ni14Cu5Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr63Ni12Cu7Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr63Ni10Cu9Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr63Ni8Cu11Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr63Ni6Cu13Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr63Ni4Cu15Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr63Ni1Cu17Al18	0	Zr2Cu
Zr65Ni16Cu1Al18	X	-
Zr65Ni14Cu3Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni12Cu5Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni10Cu7Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni18Cu9Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni6Cu11Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni4Cu13Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni1Cu16Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni14Cu1Al18	X	-
Zr67Ni12Cu3Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni10Cu5Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni18Cu7Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni6Cu9Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr67Ni4Cu11Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu

Zr67Ni1Cu14Al18	X	-
Zr69Ni12Cu1Al18	X	-
Zr69Ni10Cu3Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr69Ni18Cu5Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr69Ni6Cu7Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr69Ni4Cu9Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr69Ni2Cu11Al18	X	-
Zr71Ni8Cu3Al18	0	I-phase
Zr71Ni6Cu5Al18	0	I-phase
Zr71Ni3Cu8Al18	0	I-phase
Zr73Ni8Cu1Al18	X	-
Zr73Ni6Cu3Al18	0	I-phase
Zr73Ni4Cu5Al18	0	I-phase
Zr73Ni2Cu7Al18	X	-
Zr75Ni6Cu1Al18	X	-
Zr75Ni4Cu3Al18	0	β -Zr
Zr75Ni2Cu5Al18	0	β -Zr
Zr75Ni1Cu6Al18	X	-
Zr77Ni4Cu1Al18	X	-
Zr77Ni2Cu3Al18	X	-
Zr77Ni1Cu4Al18	X	-
Zr65Ni12Cu19Al14	X	-
Zr65Ni11Cu18Al16	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni10Cu17Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni9Cu16Al10	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni7Cu14Al14	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni6Cu13Al16	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni5Cu12Al18	0	Zr2Ni, ZrAl, Zr2Cu
Zr65Ni4Cu11Al20	X	-

- [0237] 도 6 및 상기 표 2를 참고하면, 4 원계 비정질 합금 시편 그 자체에 있어서, Al의 함량이 12 원자%이면서 Ni 및 Cu의 각 함량이 약 29 원자% 이하일 때, 10 μm 의 리본 기준 비정질이 양호하게 형성되며, 초석상이 Zr₂Ni 및/또는 I-phase가 석출됨을 통해 4원계 비정질 합금 매트릭스 내부에 Zr₂Ni 조성의 기초 클러스터(principle cluster) 또는 준결정 급랭 핵(Quenched-in Icosahedral nuclei)이 분산되는 것을 확인할 수 있다.
- [0238] 다만, 4원계 비정질 합금 시편 그 자체에서는, Al의 함량을 12 원자%로 고정된 상태에서, Ni 및 Cu의 함량 합이 약 15 원자% 미만인 경우, 10 μm 의 리본 기준 비정질상과 결정질상이 함께 형성되어, X-선 회절 분석으로 통해 halo peak 만 관찰되는 완전한 비정질 합금은 형성되지 않는 것을 확인하였다.
- [0240] 한편, 상기 표 2를 참고하면, 4원계 비정질 합금 시편 그 자체에 있어서, Zr 함량이 많은 Zr₇₅Ni₁₈Cu₅Al₁₂ 조성의 경우, 초석상으로 β -Zr이 석출되어 4원계 비정질 합금 매트릭스 내부에 β -Zr 클러스터가 형성될 뿐, Zr₂Ni 조성의 기초 클러스터(principle cluster) 또는 준결정 급랭 핵(Quenched-in Icosahedral nuclei)은 형성되지 않는다.
- [0241] 또한, 4원계 비정질 합금 시편 그 자체에 있어서, Cu 함량이 극단적으로 많은 Zr₇₁Ni₁Cu₁₆Al₁₂ 조성의 경우, 초석상으로 Zr₂Cu이 석출되어 4원계 비정질 합금 매트릭스 내부에 Zr₂Cu 클러스터가 형성될 뿐, Zr₂Ni 조성의 기초 클러스터(principle cluster) 또는 준결정 급랭 핵(Quenched-in Icosahedral nuclei)은 형성되지 않는다.
- [0242] 반면, 4원계 비정질 합금 시편 그 자체에 있어서, 일 구현예의 신규한 비정질 합금의 조성 범위인 Zr₆₅Cu₁₅Ni₈Al₁₂, Zr₆₃Cu₇Ni₁₈Al₁₂ 등에서는, 4원계 비정질 합금 매트릭스 내부에 Zr₂Ni 조성의 기초 클러스터(principle cluster), 준결정 급랭 핵(Quenched-in Icosahedral nuclei), 또는 이들 모두가 형성된다.
- [0244] 시험예 2: 4원계 벌크 비정질 합금의 주조 후, 첫 번째 결정화 후 XRD
- [0245] Al의 함량을 12 원자%로 고정된 뒤, Ni 및 Cu의 각 함량을 하기 표 3에 따라 변경하고, Zr는 잔부로 하여, 4원

계 비정질 합금 원료 혼합물을 제조하였다.

[0246] 상기 4원계 비정질 합금 원료 혼합물을 2000 ℃에서 10 분 동안 용융시켜, 용탕을 제조하였다. 상기 용탕을 1000 ℃/s의 냉각 속도로 3 초 이하 동안 냉각시킨 뒤, 1 mm의 크기의 봉상으로 성형하여, 4원계 비정질 합금 시편으로 수득하였다.

[0248] X-선 회절 분석기(New D8 Advance, Bruker Corporation)를 이용하여 구조를 분석하여, 4원계 벌크 비정질 합금 내부 결정상 석출 여부를 확인하고, 특히 초석상으로 Zr₂Ni 상 또는 준결정(Icosahedral phase, I-phase)상이 형성되는지 여부를 확인한 뒤, 그 결과를 하기 표 3에 정리하였다.

표 3

[0250]

조성	1 mm 봉상 비정질 형성 여부	초석상
Zr59Cu1Ni28Al12	X	-
Zr59Cu3Ni26Al12	X	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr59Cu7Ni21Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr59Cu11Ni18Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr59Cu15Ni14Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr59Cu19Ni10Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr59Cu23Ni6Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr59Cu28Ni1Al12	X	CuZr ₂
Zr61Cu1Ni26Al12	X	-
Zr61Cu3Ni24Al12	X	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr61Cu7Ni20Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr61Cu11Ni16Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr61Cu15Ni12Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr61Cu19Ni8Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr61Cu23Ni4Al12	X	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr63Cu1Ni24Al12	X	-
Zr63Cu3Ni22Al12	X	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr63Cu7Ni18Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr63Cu11Ni14Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr63Cu15Ni10Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr63Cu19Ni6Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr63Cu24Ni1Al12	X	CuZr ₂
Zr65Cu1Ni22Al12	X	-
Zr65Cu3Ni20Al12	X	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr65Cu7Ni16Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr65Cu11Ni12Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr65Cu15Ni8Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr65Cu19Ni4Al12	X	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr67Cu1Ni20Al12	X	-
Zr67Cu3Ni18Al12	X	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr67Cu7Ni14Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr67Cu11Ni10Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr67Cu15Ni6Al12	O	NiZr ₂ , AlZr, CuZr ₂
Zr67Cu20Ni1Al12	X	CuZr ₂
Zr69Cu1Ni18Al12	X	-
Zr69Cu3Ni16Al12	X	I-phase
Zr69Cu5Ni14Al12	O	I-phase
Zr69Cu7Ni12Al12	O	I-phase
Zr69Cu9Ni10Al12	O	I-phase
Zr69Cu11Ni8Al12	O	I-phase
Zr69Cu13Ni6Al12	O	I-phase
Zr69Cu15Ni4Al12	X	I-phase
Zr69Cu17Ni1Al12	X	CuZr ₂

Zr70Cu9Ni9Al12	0	I-phase
Zr71Cu1Ni16Al12	X	-
Zr71Cu3Ni14Al12	X	I-phase
Zr71Cu5Ni12Al12	X	I-phase
Zr71Cu7Ni10Al12	X	I-phase
Zr71Cu9Ni18Al12	X	I-phase
Zr71Cu11Ni6Al12	X	I-phase
Zr71Cu13Ni4Al12	X	I-phase
Zr71Cu16Ni1Al12	X	CuZr2
Zr73Cu1Ni14Al12	X	-
Zr73Cu3Ni12Al12	X	I-phase
Zr73Cu5Ni10Al12	X	I-phase
Zr73Cu7Ni18Al12	X	I-phase
Zr73Cu9Ni6Al12	X	I-phase
Zr73Cu11Ni4Al12	X	I-phase
Zr73Cu14Ni1Al12	X	-
Zr75Cu1Ni12Al12	X	-
Zr75Cu3Ni10Al12	X	β-Zr
Zr75Cu5Ni18Al12	X	β-Zr
Zr75Cu7Ni6Al12	X	β-Zr
Zr75Cu9Ni4Al12	X	β-Zr
Zr75Cu11Ni2Al12	X	-
Zr77Cu3Ni8Al12	X	-
Zr77Cu5Ni6Al12	X	-
Zr77Cu8Ni3Al12	X	-
Zr70Cu9Ni9Al12	0	I-phase
Zr70Cu13Ni13Al14	X	-
Zr70Cu12Ni12Al16	0	I-phase
Zr70Cu11Ni11Al18	0	I-phase
Zr70Cu10Ni10Al10	0	I-phase
Zr70Cu8Ni8Al14	0	I-phase
Zr70Cu7Ni7Al16	0	I-phase
Zr70Cu6Ni6Al18	0	I-phase
Zr70Cu5Ni5Al20	X	-

[0251] 상기 표 3을 참고하면, 4원계 비정질 합금 시편 그 자체로만 제조하면, 상기 Zr의 함량은 60 내지 70 원자%, 상기 Ni의 함량은 5 내지 21 원자%, 상기 Cu의 함량은 5 내지 21 원자%, 및 상기 Al의 함량은 6 내지 18 원자%일 때, 비로소 1 mm 이상의 두께를 가지는 벌크 비정질 합금이 형성될 수 있고, 초석상으로 Zr₂Ni 및/또는 I phase가 석출되어, 상기 벌크 비정질 합금 매트릭스 내부에 Zr₂Ni 조성의 기초 클러스터(principle cluster) 또는 준결정 급랭핵(Quenched-in Icosahedral nuclei)이 분산될 수 있다.

[0253] **시험예 3: 컴플렉스 과고용 합금(Complex concentrated alloy, CCA)의 XRD**

[0254] Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 군에서 2개 이상의 원소를 선택하고, 하기 표 4의 조성에 따라 혼합하여, 원료 혼합물을 제조하였다.

[0255] 상기 원료 혼합물을 3500 °C에서 10 분 동안 용융시켜, 용탕을 제조하였다. 상기 용탕을 250 °C/s의 냉각 속도로 10 초 이하의 시간 동안 냉각시킨 뒤, 2 mm의 크기의 봉상으로 성형하여, 시험예 3의 CCA 시편으로 수득하였다.

[0257] X선 회절 분석기(New D8 Advance, Bruker Corporation)를 이용하여 구조를 분석하여, CCA 시편 내부에 석출된 결정 구조를 분석하였다.

표 4

합금 조성	상 (phase)
Ti ₉₅ Nb ₅	BCC

Nb ₉₅ Ta ₅	BCC
Zr ₅ Hf ₉₅	BCC
Zr ₉₅ Hf ₅	BCC
Mo ₅ Ta ₉₅	BCC
Mo ₉₅ Ta ₅	BCC
Ti ₅ Hf ₅ Zr ₉₀	BCC
Nb ₅ Ta ₅ Zr ₉₀	BCC
Ti ₅ Nb ₅ Ta ₅ Zr ₈₅	BCC
Nb ₅ Ta ₅ Mo ₉₀	BCC
Ti _{33.3} Zr _{33.3} Hf _{33.3}	BCC
Ti _{33.3} Zr _{33.3} V _{33.3}	BCC
Ti _{33.3} Zr _{33.3} Nb _{33.3}	BCC
Ti ₁₀ Zr ₃₀ Nb ₆₀	BCC
Ti ₁₀ Zr ₇₀ Nb ₂₀	BCC
Ti _{33.3} Zr _{33.3} Ta _{33.3}	BCC
Ti ₂₀ Zr ₂₀ Ta ₆₀	BCC
Ti ₂₅ Zr ₂₅ Nb ₂₅ Ta ₂₅	BCC
Ti ₁₅ Zr ₁₅ Nb ₃₅ Ta ₃₅	BCC
Ti _{33.3} Hf _{33.3} Nb _{33.3}	BCC
Ti _{33.3} Hf _{33.3} Ta _{33.3}	BCC
Ti ₂₅ Hf ₂₅ Nb ₂₅ Ta ₂₅	BCC
V _{33.3} Nb _{33.3} Ta _{33.3}	BCC
V ₂₅ Nb ₂₅ Ta ₂₅ Mo ₂₅	BCC
V _{33.3} Nb _{33.3} Mo _{33.3}	BCC
V _{33.3} Ta _{33.3} Mo _{33.3}	BCC
Ti ₂₀ Zr ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₂₀ Ta ₂₀	BCC
V ₂₅ Nb ₂₅ Ta ₂₅ Mo ₂₅	BCC
Ti ₂₅ Nb ₂₅ Ta ₂₅ Mo ₂₅	BCC
Ti _{16.7} Zr _{16.7} Hf _{16.7} V _{16.7} Nb _{16.7} Ta _{16.7}	BCC
Ti ₅ Zr ₅ Hf ₅ V _{28.3} Nb _{28.3} Ta _{28.3}	BCC
Ti _{2.86} Zr _{2.86} Hf _{2.86} V ₂₀ Nb ₂₀ Ta ₂₀ Mo ₂₀	BCC
Ti _{14.3} Zr _{14.3} Hf _{14.3} V _{14.3} Nb _{14.3} Ta _{14.3} Mo _{14.3}	BCC
Ti _{32.5} V _{15.4} Nb _{22.6} Hf _{24.1}	BCC
Ti ₁₅ V ₃₈ Nb ₂₃ Hf ₂₄	BCC
Ti _{26.5} V _{26.5} Nb ₂₃ Hf ₂₄	BCC
Ti ₃₈ V ₁₅ Nb ₂₃ Hf ₂₄	BCC
(Nb ₅₀ Ta ₅₀) _{0.2} (Mo ₅₀ V ₅₀) _{0.8}	BCC
(Nb ₅₀ Ta ₅₀) _{0.4} (Mo ₅₀ V ₅₀) _{0.6}	BCC
(Nb ₅₀ Ta ₅₀) _{0.6} (Mo ₅₀ V ₅₀) _{0.4}	BCC

$(\text{Nb}_{50}\text{Ta}_{50})_{0.8}(\text{Mo}_{50}\text{V}_{50})_{0.2}$	BCC
$\text{Ti}_{10}\text{Nb}_9\text{Ta}_9\text{Mo}_{36}\text{V}_{36}$	BCC
$\text{Ti}_{20}\text{Nb}_8\text{Ta}_8\text{Mo}_{32}\text{V}_{32}$	BCC
$\text{Ti}_{30}\text{Nb}_7\text{Ta}_7\text{Mo}_{28}\text{V}_{28}$	BCC

[0260] 도 7은 $\text{Ti}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{25}\text{Mo}_{25}$, $\text{Ti}_{15}\text{V}_{38}\text{Nb}_{23}\text{Hf}_{24}$, $\text{Ti}_{32.5}\text{Zr}_{30.8}\text{Nb}_{14.8}\text{Hf}_{21.9}$, 및 $\text{Ti}_{20}\text{Nb}_8\text{Ta}_8\text{Mo}_{32}\text{V}_{32}$ 의 각 조성의 2 mm 봉상 CCA 시편에 대한 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0261] 상기 도 7과 표 4를 참고하면, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, 및 Mo로 구성된 군에서 선택된 2 개 이상의 원소를 포함하는 CCA는 단상 BCC 구조를 이루는 것을 알 수 있다. 여기서, CCA를 구성하는 각 원소의 함량은 용질 원소간 상호작용이 활성화되는 5 내지 95 원자%의 넓은 범위 내에서 선택 가능하다.

[0263] **시험예 4: 4원계 비정질 합금을 매트릭스로 하여 CCA를 포함하는 비정질 합금의 XRD, 시차 주사 열량 분석 등**

[0264] 4원계 비정질 합금 매트릭스의 조성은 $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{15-d}\text{Al}_8$ 로 하고, CCA의 조성 및 함량을 하기 표 5에 따라 변화시키면서, $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{15-d}\text{Al}_8(\text{CCA})_d$ 조성의 비정질 합금을 제조하였다.

[0266] 구체적으로, 표 5 조성으로 CCA 원료 혼합물을 제조하고, 상기 CCA 원료 혼합물을 3500 °C에서 10 분 동안 용융시켜, CCA 용탕을 제조하였다. 상기 CCA 용탕을 10 °C/s의 냉각 속도로 10 분 이하의 시간 동안 냉각시킨 뒤, CCA 시편으로 수득하였다. 여기서, CCA의 조성으로부터 하기 수학적 1을 계산하여, 그 결과를 하기 표 5에 기재하였다.

[0267] [수학적 1]

[0268] $10.0 \leq \{(1/3)*(x+n+o+p) + (1/6.9)*y + (1/7)*(z+m)\}$

[0269] 상기 수학적 1에서, x는 상기 화학식 1 내 Ti의 원자 분율이고; y는 상기 화학식 1 내 Zr의 원자 분율이고; z는 상기 화학식 1 내 Hf의 원자 분율이고; m은 상기 화학식 1 내 V의 원자 분율이고; n은 상기 화학식 1 내 Nb의 원자 분율이고; o는 상기 화학식 1 내 Ta의 원자 분율이고; p는 상기 화학식 1 내 Mo의 원자 분율이다.

[0271] 이후, 상기 CCA 시편에 대해, $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{15-d}\text{Al}_8$ 의 화학양론적 원자비를 고려하여 Zr, Ni, Cu, 및 Al을 첨가한 뒤, 상기 $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{15-d}\text{Al}_8$ 및 CCA의 원료 혼합물을 3000 °C에서 10 분 동안 용융시켜, 상기 $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{15-d}\text{Al}_8(\text{CCA})_d$ 의 용탕을 제조하였다.

[0272] 이후, 용탕을 250 °C/s의 냉각 속도로 10 초 이하의 시간 동안 냉각시킨 뒤, 2 mm의 크기의 봉상으로 성형하여, 시험예 4의 비정질 합금 시편으로 수득하였다.

[0274] X-선 회절 분석기(New D8 Advance, Bruker Corporation)를 이용하여 구조를 분석하여, 비정질 합금 시편 내부 결정상 석출 여부를 확인하고, 특히 초석상으로 Zr_2Ni 상 또는 준결정(Icosahedral phase, I-phase)상이 형성되는지 여부를 확인한 뒤, 그 결과를 하기 표 5에 기재하였다.

[0275] 또한, 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC, DSC 8500, Perkin Elmer)를 이용하여 비정질 합금의 결정화 거동을 분석하고, 첫 번째 결정화 거동의 첨점까지 열처리 후 석출된 상을 분석하여 그 결과를 통해 컴플렉스 준결정 클러스터가 형성되는지 확인하였다.

표 5

[0277]

첨가 합금	함량(at.%)	'수학적 1' 계산값	10 μm 리본 비정질 형성 여부	초석상
$\text{Nb}_{95}\text{Ta}_5$	0.5	9.58	0	Zr_2Ni
	6	11.4	0	I-phase
	9	12.4	0	I-phase

Ti _{33.3} Zr _{33.3} Hf _{33.3}	0.5	9.5	0	Zr ₂ Ni
	6	10.6	0	I-phase
	9	11.2	0	I-phase
Ti _{33.3} Zr _{33.3} V _{33.3}	0.5	9.5	0	Zr ₂ Ni
	6	10.6	0	I-phase
	9	11.2	0	I-phase
Ti _{33.3} Zr _{33.3} Nb _{33.3}	3	10.2	0	I-phase
	6	11.0	0	I-phase
	9	11.9	0	I-phase
Ti _{33.3} Zr _{33.3} Ta _{33.3}	3	10.2	0	I-phase
	6	11.0	0	I-phase
Ti ₂₅ Zr ₂₅ Nb ₂₅ Ta ₂₅	2	10.0	0	I-phase
	8	11.7	0	I-phase
Ti _{33.3} Hf _{33.3} Nb _{33.3}	0.5	9.5	0	Zr ₂ Ni
	3	10.2	0	I-phase
	6	11.0	0	I-phase
Ti _{33.3} Hf _{33.3} Ta _{33.3}	0.5	9.5	0	Zr ₂ Ni
	3	10.2	0	I-phase
	6	11.0	0	I-phase
Ti ₂₅ Hf ₂₅ Nb ₂₅ Ta ₂₅	4	10.5	0	I-phase
	8	11.7	0	I-phase
V _{33.3} Nb _{33.3} Ta _{33.3}	3	10.2	0	I-phase
	6	11.0	0	I-phase
V ₂₅ Nb ₂₅ Ta ₂₅ Mo ₂₅	4	10.5	0	I-phase
	8	11.7	0	I-phase
V _{33.3} Nb _{33.3} Mo _{33.3}	3	10.2	0	I-phase
	6	11.0	0	I-phase
V _{33.3} Ta _{33.3} Mo _{33.3}	3	10.2	0	I-phase
	6	11.0	0	I-phase
Ti ₂₀ Zr ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₂₀ Ta ₂₀	4	10.4	0	I-phase
	8	11.5	0	I-phase
V ₂₅ Nb ₂₅ Ta ₂₅ Mo ₂₅	4	10.5	0	I-phase
	10	11.4	0	I-phase
Ti ₂₅ Nb ₂₅ Ta ₂₅ Mo ₂₅	2	10.0	0	I-phase
	4	10.7	0	I-phase
Ti _{14.3} Zr _{14.3} Hf _{14.3} V _{14.3} Nb _{14.3} Ta _{14.3} Mo _{14.3}	4	10.4	0	I-phase
	8	11.4	0	I-phase
Ti _{32.5} V _{15.4} Nb _{22.6} Hf _{24.1}	3	10.1	0	I-phase
	6	10.8	0	I-phase
Ti ₁₅ V ₃₈ Nb ₂₃ Hf ₂₄	4	10.3	0	I-phase
	8	11.1	0	I-phase
Ti _{26.5} V _{26.5} Nb ₂₃ Hf ₂₄	4	10.4	0	I-phase
	8	11.3	0	I-phase
Ti ₃₈ V ₁₅ Nb ₂₃ Hf ₂₄	4	10.5	0	I-phase
	8	11.5	0	I-phase
Ti ₂₀ Nb ₈ Ta ₈ Mo ₃₂ V ₃₂	0.5	9.5	0	Zr ₂ Ni
	4	10.5	0	I-phase
	10	12.1	0	I-phase

[0278] 상기 표 5에 따르면, 단상 BCC 구조이면서 상기 수학적 1을 만족하는 조성으로 CCA를 첨가하면, 4원계 비정질 합금 매트릭스 내 상기 CCA가 분산되면서, 상기 컴플렉스 준결정 클러스터가 형성되어, 상기 컴플렉스 준결정 클러스터 간 레벨 프레스의 총 분포가 극대화될 수 있다. 이에 따라, 일 구현예의 신규한 비정질 합금의 열적 안정성 및 기계적 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0280] 시험예 5: 4원계 비정질 합금을 매트릭스로 하여 CCA를 포함하는 비정질 합금의 XRD, 시차 주사 열량 분석 등

- [0281] 4원계 비정질 합금 매트릭스의 조성은 $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8$ 로 하고, CCA의 조성은 $Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25}$ 로 하되 그 함량을 하기에 따라 변화시키면서, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8(CCA)_d$ 조성의 2 mm 크기의 봉상 비정질 합금 시편을 제조하였다.
- [0283] 구체적으로, $Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25}$ 조성으로 CCA 원료 혼합물을 제조하고, 상기 CCA 원료 혼합물을 3500 °C에서 10 분 동안 용융시켜, CCA 용탕을 제조하였다. 상기 CCA 용탕을 10 °C/s의 냉각 속도로 10 분 이하의 시간 동안 냉각 시킨 뒤, CCA 시편으로 수득하였다.
- [0285] 이후, 상기 CCA 시편에 대해, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8$ 의 화학양론적 원자비를 고려하여 Zr, Ni, Cu, 및 Al을 첨가한 뒤, 상기 $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8$ 및 CCA의 원료 혼합물을 3000 °C에서 10 분 동안 용융시켜, 상기 $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8(CCA)_d$ 의 용탕을 제조하였다.
- [0286] 이후, 용탕을 250 °C/s의 냉각 속도로 10초 이하의 시간 동안 냉각시킨 뒤, 2 mm의 크기의 봉상으로 성형하여, 시험에 5의 비정질 합금 시편으로 수득하였다.
- [0288] X-선 회절 분석기(New D8 Advance, Bruker Corporation)를 이용하여 제조된 합금 시편의 구조를 분석하여, 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0289] 도 8을 참고하면, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 조성의 2 mm 봉상 비정질 합금 시편은, 전형적인 비정질 구조의 halo pattern을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0291] 한편, 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC, DSC 8500, Perkin Elmer)를 이용하여 비정질 합금 시편을 분석하고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.
- [0292] 도 9의 왼쪽 도면을 참고하면, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 조성의 2 mm 봉상 비정질 합금 시편은, 약 50 K 이상의 넓은 과냉각 액체 영역을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 과냉각 액상의 안정성은 우수한 열가소성 성형능과 직결되는 인자이다.
- [0293] 또한, 상기 $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 조성의 2 mm 봉상 비정질 합금 시편은, 첫번째 결정화 거동의 첨점인 430 °C까지 열처리하면, 준결정(I-phase)상만이 초석상으로 석출되는 것을 확인할 수 있다(도 9의 오른쪽 도면).
- [0294] 일반적으로 준결정상을 초석상으로 가지는 경우, 준결정상의 특성 상, 냉각 과정에서 핵 생성이 용이하여 클러스터의 형성이 불가피하다. 이와 관련하여, 결정화 이전에 뚜렷한 유리 천이 거동이 확인되지 않은 것을 통해 상기 $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 조성의 2 mm 봉상 비정질 합금 시편의 제조 과정(특히, 냉각 과정)에서, 비정질 매트릭스의 내부에 콤플렉스 준결정 클러스터가 형성된 것으로 추론된다. 또한, 상기 $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 조성의 2 mm 봉상 비정질 합금 시편의 열처리 과정에서, 비정질 매트릭스의 내부에서 콤플렉스 준결정 클러스터가 성장하여, 초석상으로 석출된 것으로 추론된다. 이러한 거동은 유리 천이 온도의 80% 이상 온도부터 결정화 개시 온도 이전에서 등온 열처리시 결정상 성장과 관련 peak 만 관찰되는 것을 통해 확인할 수 있다.
- [0296] 나아가, 도 6 및 도 9를 종합적으로 고려하면, 원래 $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15}Al_8$ 조성의 4원계 비정질 합금 시스템은 열처리 과정에서 Zr_2Ni 를 포함한 복합상($ZrAl$, Zr_2Cu 등)의 초석상을 형성하던 것인데, 이에 대해 CCA의 일종인 $Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25}$ 를 첨가하여 신규한 비정질 합금을 제조하면 준결정(I-phase)의 초석상만 석출되는 것을 확인할 수 있다.
- [0297] 이를 통해, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15}Al_8$ 조성의 4원계 비정질 합금 시스템에 대해 $Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25}$ 를 첨가하여 신규한 비정질 합금을 제조하는 경우, 복수 개의 준결정 핵 및 상기 준결정 핵이 존재하지 않는 영역인 자유 부피 영역을 포함하는 콤플렉스 준결정 클러스터가 형성되는 것을 알 수 있다.
- [0299] **시험예 6: 4원계 비정질 합금을 매트릭스로 하여 CCA를 포함하는 비정질 합금의 압축 시험**
- [0300] 4원계 비정질 합금 매트릭스의 조성은 $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8$ 로 하고, CCA의 조성은 $Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25}$ 로 하되 그 함량을 하기에 따라 변화시키면서, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8(CCA)_d$ 조성 및 2 mm 크기의 봉상 비정질 합금 시편을 제조하였다. 이의 제조 방법은 시험예 5와 같다.

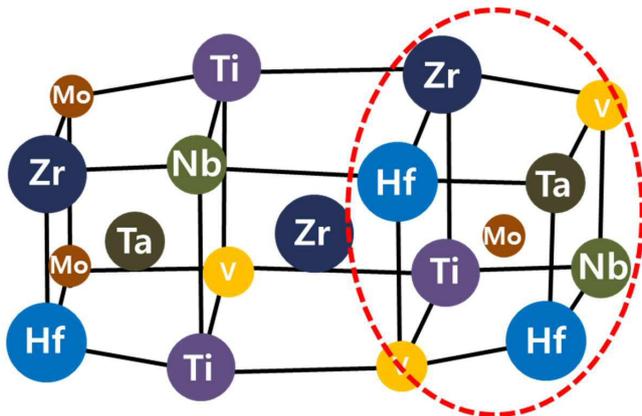
- [0302] 만능 재료 시험기(기기명: Instron 5967, 제조사: Instron)를 이용하여 5×10^{-4} /s의 Strain rate 조건 하에 상기 비정질 합금 시편을 50% 압축 변형 시험하여, 그 결과를 도 10에 나타내었다.
- [0303] 도 10을 참고하면, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_d$ 조성에서 CCA 함량(d) 0 원자%(미첨가)로 한 2 mm 봉상 비정질 합금 시편은, 6 % 이내의 연신율을 나타낸다.
- [0304] 그에 반면, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8(CCA)_d$ 조성에서 CCA는 $Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25}$ 로 하되 그 함량(d)을 2 원자%로 한 2 mm 봉상 비정질 합금 시편은, 압축하더라도 끊어지지 않고, 압축에 따른 압력이 지속적으로 증가하여, 기계적 안정성이 극대화된 초소성 거동을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0305] 이러한 초소성 거동은 Zr 함량이 많은 4원계 비정질 합금 매트릭스 내부에 컴플렉스 과고용 합금을 첨가함으로써, 국부적 조성의 편차 및 구조의 복잡성 편차를 동시에 극대화한 결과에 따른다.
- [0307] **시험예 7: 4원계 비정질 합금을 매트릭스로 하여 CCA를 포함하는 비정질 합금의 3점 굽힘 시험**
- [0308] 4원계 비정질 합금 매트릭스의 조성은 $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8$ 로 하고, CCA의 조성은 $Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25}$ 로 하되 그 함량을 하기에 따라 변화시키면서, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8(CCA)_d$ 조성 및 2 mm 크기의 봉상 비정질 합금 시편을 제조하였다. 이의 제조 방법은 시험예 5와 같다.
- [0309] 이후 상기 크기 2 mm, 높이 50 mm 비정질 합금 시편을 420 °C에서 10 kN의 압력 하에서 열가소성 성형을 통하여 1 mm 두께를 가진 판상으로 성형하였다.
- [0311] 만능 재료 시험기(기기명: Instron 5967, 제조사: Instron)를 이용하여 2810-400 지그를 사용하여, 24 mm의 Span length 및 10^{-4} /s의 Strain rate 조건 하에 상기 비정질 합금 시편을 3점 굽힘 시험하고, 그 결과를 도 11에 나타내었다.
- [0312] 도 11을 참고하면, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_d$ 조성에서 CCA 함량(d) 0 원자%(미첨가)로 한 1 mm 크기의 판상 비정질 합금 시편은, 3.5 % 이내의 짧은 연신을 가지며 파단이 발생한다.
- [0313] 반면, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8(CCA)_d$ 조성에서 CCA는 $Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25}$ 로 하되 그 함량(d)을 2 원자%로 한 1 mm 크기의 판상 비정질 합금 시편은, 약 7 %의 우수한 연신을 가진다. 또한, 3점 굽힘 시험 시 최대 응력 (Ultimate strength) 이후 바로 파단이 발생하는 것이 아닌 점차 응력이 점진적으로 감소하는 것으로부터, 비정질 합금의 구조적 유연성과 기계적 안정성이 크게 증대된 것을 알 수 있다.
- [0315] **시험예 8: 4원계 비정질 합금을 매트릭스로 하여 CCA를 포함하는 비정질 합금의 열가소성 성형 및 파괴 인성 시험**
- [0316] $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 의 조성 및 1 mm 두께의 판상 비정질 합금 시편을 제조하였다. 이의 제조 방법은 시험예 7과 같다.
- [0317] 상기 비정질 합금 시편을 420 °C에서 열가소성 성형을 통하여 $25 \times 5 \times 0.3$ mm 크기를 가진 파괴 인성 측정 시편 (single edge notched tension (SENT) sample)을 제조하였다. 이 때, single edge notch의 크기는 notch length = 2.5 mm ($a/W = 0.5$), notch root radius, $\rho = 10 \mu\text{m}$ 였으며, 10^{-4} /s의 strain rate 변형조건으로 파괴 인성 측정을 진행하였다.
- [0318] 도 12를 참고하면, 상기 $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 조성의 합금 파괴 인성 시편은, 약 914 μm 의 큰 plastic zone을 가지는 것을 확인할 수 있으며 $100 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상의 우수한 인성을 가진다. 또한, 파괴 인성 시험 시 전단파의 형성 이후 바로 파단이 발생하는 것이 아닌 응력이 증가함에 따라 점차 전단파가 전파하며 변형이 지속적으로 발생하는 것을 통해, 비정질 합금의 구조적 유연성과 기계적 안정성이 크게 증대된 것을 알 수 있다.
- [0320] **시험예 9: 4원계 비정질 합금을 매트릭스로 하여 CCA를 포함하는 비정질 합금의 치유 거동**
- [0321] $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 의 조성 및 2 mm 크기의 봉상 비정질 합금 시편을 제조하였다. 이의 제조 방법은 시험예 5와 같다.

- [0323] 상기 비정질 합금 시편의 주조 직후 및 주조 후 10 회 치유 사이클 후, 각각에 대해 시차 주사 열량계 (Differential Scanning Calorimeter, DSC, DSC 8500, Perkin Elmer)를 이용하여 분석하고, 그 결과를 도 13에 나타내었다.
- [0324] 상기 치유 사이클은, -50 °C 이하인 환경과 100 °C 이상인 환경을 각각 20 초 이상의 시간 동안 교대로 수행하는 것을 1회의 열변형 사이클로 하는, 열반복 공정 (Thermo-cycling Process)을 통해 진행하였다.
- [0325] 이하, "상기 비정질 합금 시편의 주조 직후 및 주조 후 10 회 치유 사이클 후, 각각에 대해 시차 주사 열량계를 이용하여 분석"하는 것의 조건은 상기와 동일하다.
- [0326] 이러한 열반복 공정은 (1) 온도 변화에 따른 열에너지 인가 (2) 원자간 결합 팽창-수축의 반복에 의한 국부적 기계 에너지 인가 등의 외부 에너지 인가 복합적 환경을 손쉽게 제공할 수 있다.
- [0328] 도 13을 참고하면, 종래 비정질 합금은 치유 사이클 이후 엔탈피 변화(ΔH)가 커지는 현상을 나타내는 반면, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 의 조성 및 2 mm 크기의 봉상 비정질 합금 시편은 주조 상태에서도 비정질 합금의 구조적 유연성이 증대됨을 알 수 있다.
- [0329] 구체적으로, 상기 비정질 합금 시편의 주조 후 10 회 치유 사이클을 수행하면, 비정질 구조 완화 거동에 의해, 결정화 온도 이하의 낮은 온도대에서 완만한 발열 반응을 나타내는 에너지 영역의 엔탈피 변화(ΔH)가 유사한 값을 가지는 것을 알 수 있다.
- [0330] 이는, Zr 함량이 많은 4원계 비정질 합금 매트릭스에 킴플렉스 과고용 합금을 첨가함으로써, 국부적 조성의 편차 및 구조의 복잡성 편차를 동시에 극대화한 결과로, 주조를 통해 만든 비정질 구조가 안정한 정상상태 (Steady-state)영역으로 진입한 것을 의미한다.
- [0332] 이 외에도, 일 구현예의 신규한 비정질 합금은, 상기 열반복 조건에 준하는 수준의 기계적 에너지, 전기적 에너지, 열적 에너지, 자기적 에너지 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나를 포함하는 외부 에너지가 인가되더라도, 변형 영역이 회복되는 독특한 자가 치유 특성을 나타낼 수 있다.
- [0334] **시험예 10: 4원계 비정질 합금을 매트릭스로 하여 CCA를 포함하는 비정질 합금의 압축 변형 및 치유 거동**
- [0335] $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 의 조성 및 2 mm 크기의 봉상 비정질 합금 시편을 제조하였다. 이의 제조 방법은 시험예 5와 같다.
- [0337] 상기 비정질 합금 시편에 대해, 50% 압축 변형 시험한 뒤, 10 회의 치유 사이클을 진행하고, 시차 주사 열량계 (Differential Scanning Calorimeter, DSC, DSC 8500, Perkin Elmer)를 이용하여 분석한 뒤, 그 결과를 도 14에 나타내었다. 여기서, 50% 압축 변형 시험 조건은 시험예 6과 같고, 치유 사이클 조건은 시험예 8과 같다.
- [0338] 도 14에서, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 의 조성 및 2 mm 크기의 봉상 비정질 합금 시편은, 주조 직후, 50 % 압축 변형 직후, 50 % 압축 변형 후 10 회의 치유 사이클을 거친 직후, 각각 5 회 이상 시차 주사 열량 분석하여 평균 변화를 나타내었다.
- [0339] $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 의 조성 및 2 mm 크기의 봉상 비정질 합금 시편은, 50 % 압축 변형 직후 시차 주사 열량 분석 시 다수의 전단띠가 형성되어, 주조 직후 대비 약 50 % 이상 증가한 비정질 구조 완화 거동의 엔탈피 값 (ΔH)을 가진다.
- [0340] 나아가, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 의 조성 및 2 mm 크기의 봉상 비정질 합금 시편은, 50 % 압축 변형 후 10 회의 치유 사이클을 거친 직후, 독특하게 약 20 % 이상의 비정질 구조 완화 거동의 엔탈피 값 감소를 통해 구조적 회복(Rejuvenation) 뿐 아니라 영구 변형에 대한 치유도 효과적으로 발생함을 확인하였다.
- [0341] 이러한 영구 변형의 치유 거동은, Zr 함량이 많은 4원계 비정질 합금 매트릭스에 킴플렉스 과고용 합금을 첨가함으로써, 국부적 조성의 편차 및 구조의 복잡성 편차를 동시에 극대화한 결과에 기인한다. 구체적으로, 4원계 비정질 합금 매트릭스 내부에 상기 킴플렉스 준결정 클러스터가 형성되고, 여기서 외부 에너지를 인가하면 원자간 결합 팽창-수축이 반복되면서 상기 킴플렉스 준결정 클러스터가 치유 코어 (Healing core) 단위체 역할을 할 수 있다.
- [0343] **시험예 11: 4원계 비정질 합금을 매트릭스로 하여 CCA를 포함하는 비정질 합금의 fatigue 손상 치유 거동**

- [0344] $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 의 조성 및 10 μm 크기의 리본 비정질 합금 시편을 제조하였다.
- [0346] 구체적으로, $Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25}$ 조성으로 CCA 원료 혼합물을 제조하고, 상기 CCA 원료 혼합물을 3500 $^{\circ}C$ 에서 10 분 동안 용융시켜, CCA 용탕을 제조하였다. 상기 CCA 용탕을 10 $^{\circ}C/s$ 의 냉각 속도로 10 분 이하의 시간 동안 냉각 시킨 뒤, CCA 시편으로 수득하였다.
- [0348] 이후, 상기 CCA 시편에 대해, $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8$ 의 화학양론적 원자비를 고려하여 Zr, Ni, Cu, 및 Al을 첨가한 뒤, 상기 $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8$ 및 CCA의 원료 혼합물을 3000 $^{\circ}C$ 에서 10 분 동안 용융시켜, 상기 $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{15-d}Al_8(CCA)_d$ 의 용탕을 제조하였다.
- [0349] 이후, 용탕을 10⁶ $^{\circ}C/s$ 의 냉각 속도로 1 초 이하의 시간 동안 냉각시킨 뒤, 10 μm 의 리본 형태로 성형하여, 비정질 합금 시편으로 수득하였다.
- [0351] 도 15는 $Zr_{65}Ni_{12}Cu_{13}Al_8(Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}Mo_{25})_2$ 의 조성에서, 10 μm 두께의 리본 비정질 합금 시편에 대하여 치유 사이클 회복 처리를 진행하지 않은 시편(as-spun)과 최대 피로 변형의 80% 변형 후 10회 치유 사이클 회복 처리를 진행한 시편에 대해 피로 시험을 수행한 결과를 나타낸다. 도면은 피로 파괴 사이클 수에 따라, 소재의 저항이 변화하는 것을 나타낸 것이다. 이때, 결함이 커져 피로 크랙이 발생하여 점진적으로 전파하게 되면 재료의 저항이 급격하게 증가하게 된다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이, as-spun 시편의 경우, 약 20,000 회 정도의 피로 응력을 받은 후 파단에 이르렀음을 확인할 수 있다. 특히 약 18,000 회 지점 (= 파단 Cycle의 90 % 지점)이상의 경우 내부 결함의 급격한 증가를 통해 저항이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 해당 합금을 파단 사이클 수의 80 % 인 16,000 회 까지만 피로 응력을 가한 후(빨간색 점선), 10회의 치유 사이클을 수행하였다. 이와 같이 개발된 비정질 합금에 대해 반복적으로 회복처리를 수행하는 경우, 원래 소재 수명인 20,000회를 넘어서 100,000회 이상 반복 가능한 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 본 발명에 의한 치유 사이클을 반복적으로 수행함에 따라, 소재에 발생한 피로 변형 영역을 효과적으로 제거하여 장수명화 할 수 있음을 확인하였다.
- [0353] 이상 바람직한 실시예들에 대해 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것이 아니고, 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

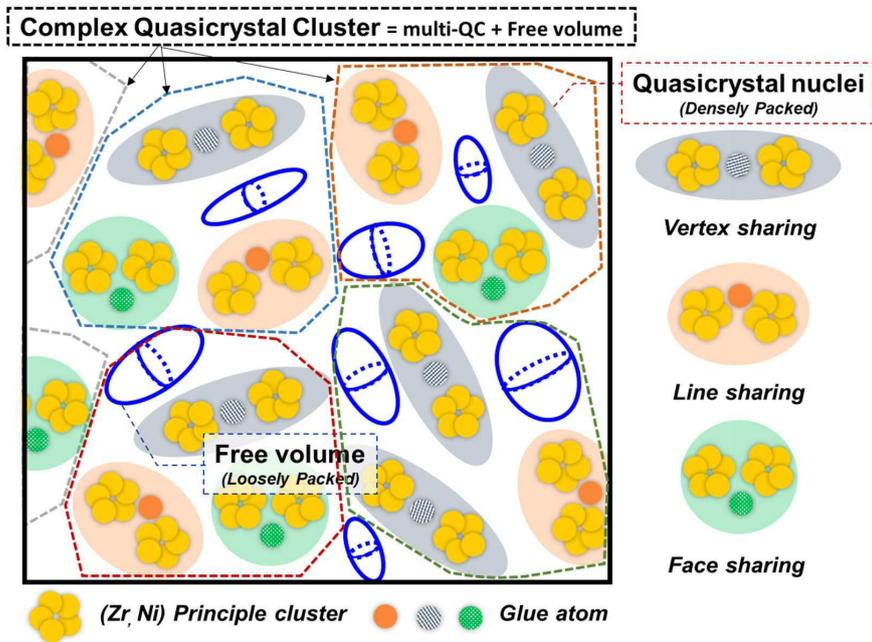
도면1



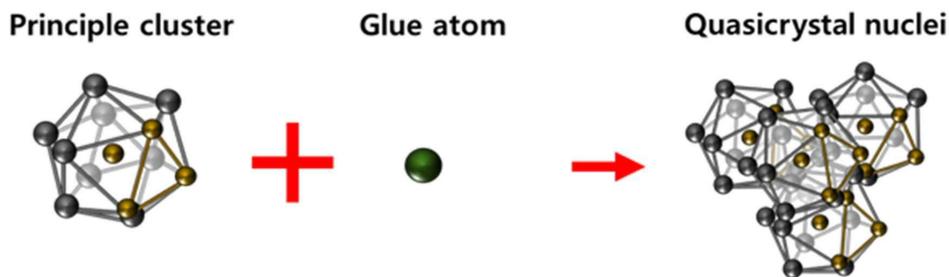
도면2

Group IV	Group V	Group VI
Titanium Ti 0.1462 nm	Vanadium V 0.1316 nm	Chromium Cr
Zirconium Zr 0.1603 nm	Niobium Nb 0.1429 nm	Molybdenum Mo 0.1363 nm
Hafnium Hf 0.1578 nm	Tantalum Ta 0.1430 nm	Tungsten W

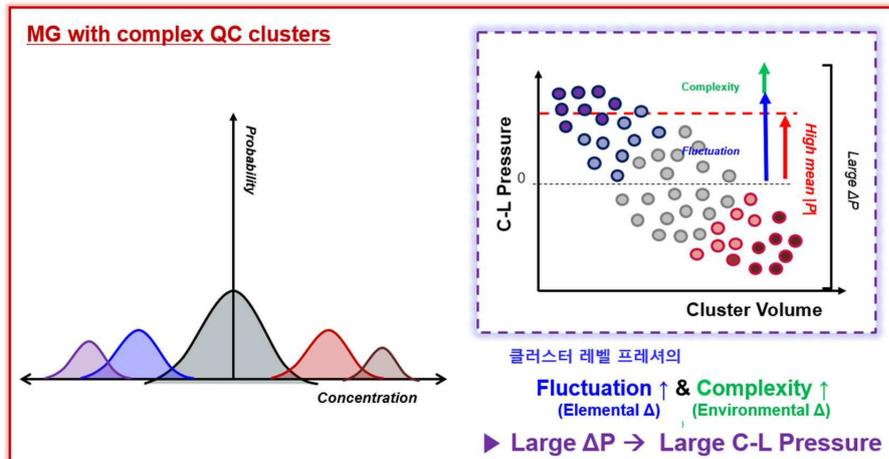
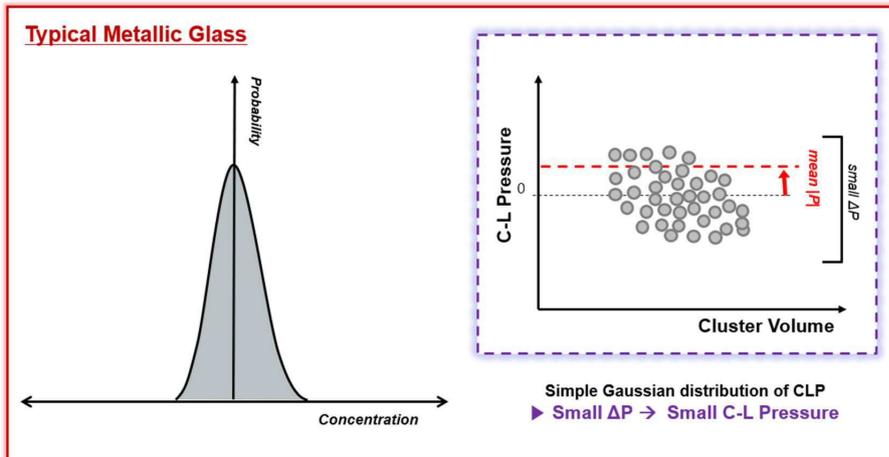
도면3



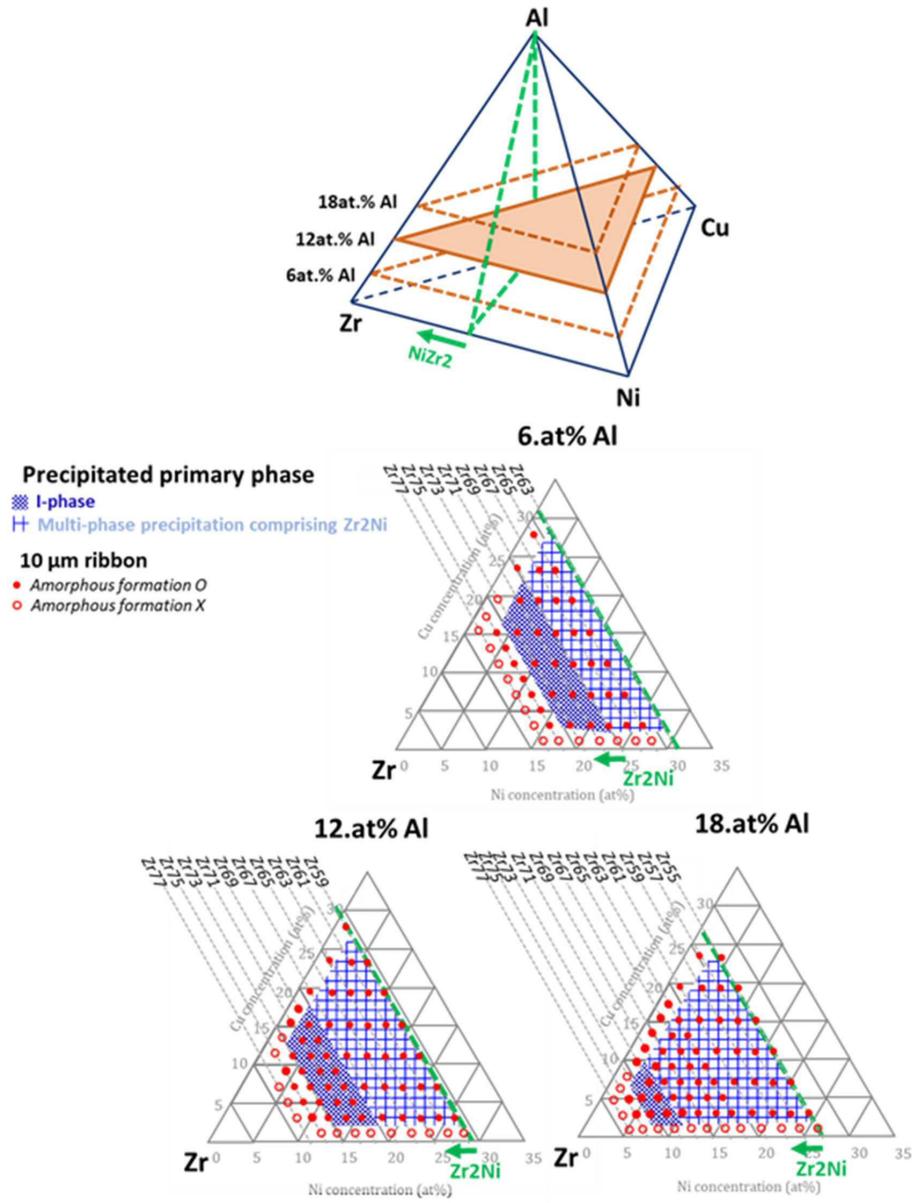
도면4



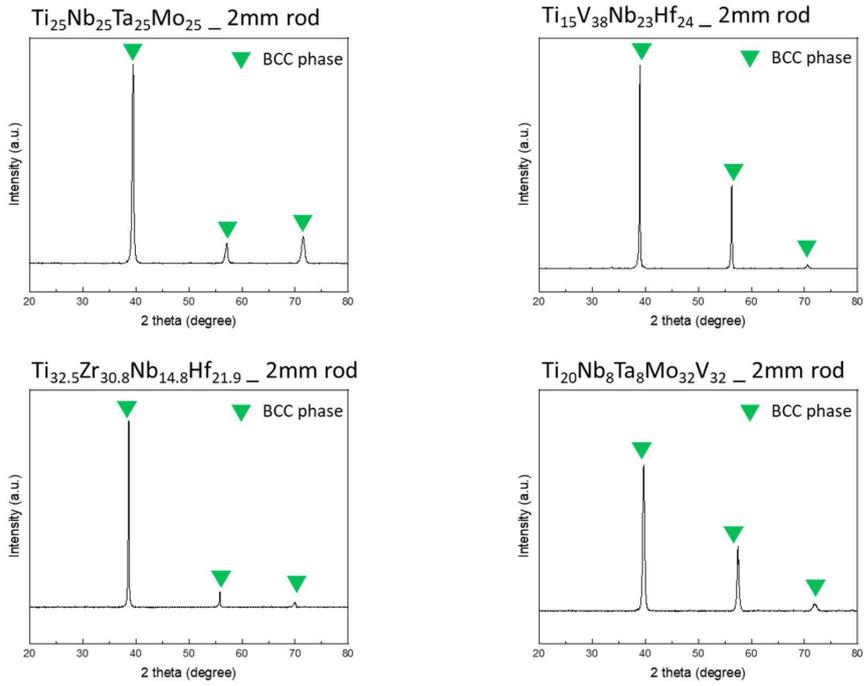
도면5



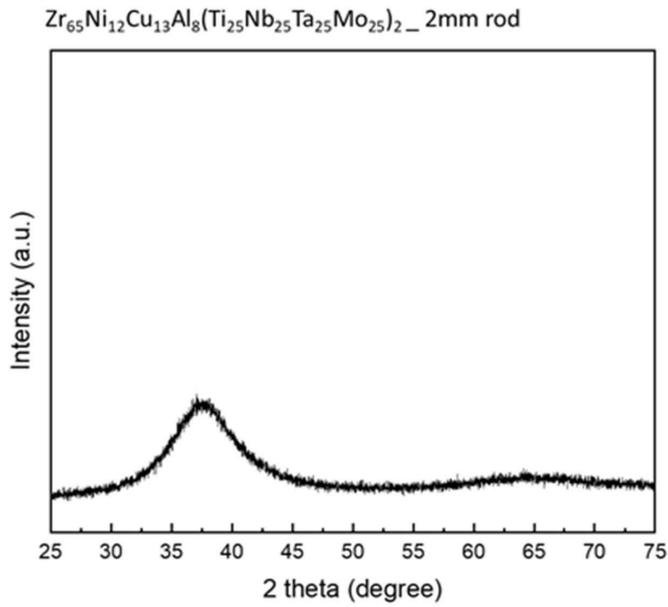
도면6



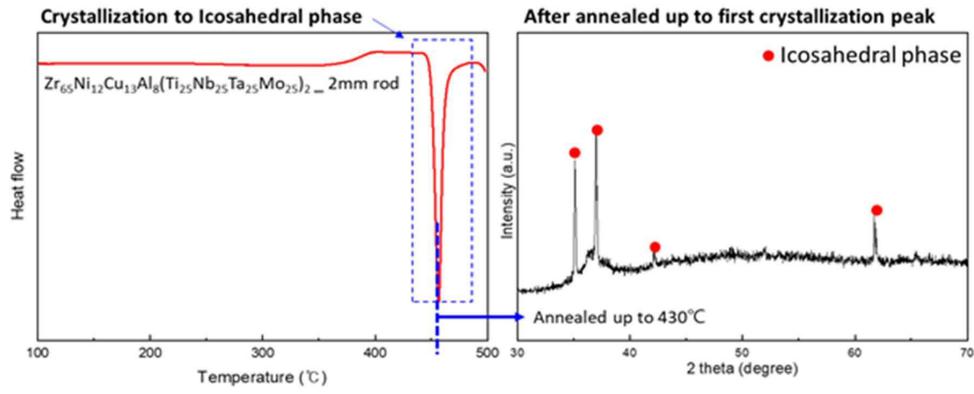
도면7



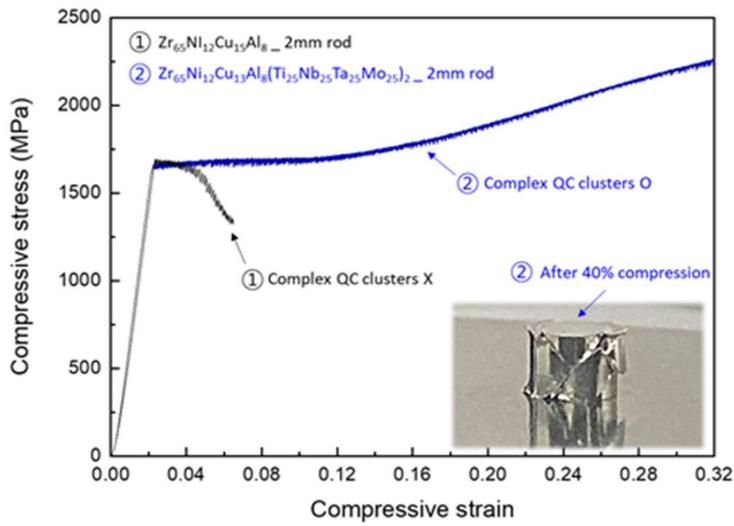
도면8



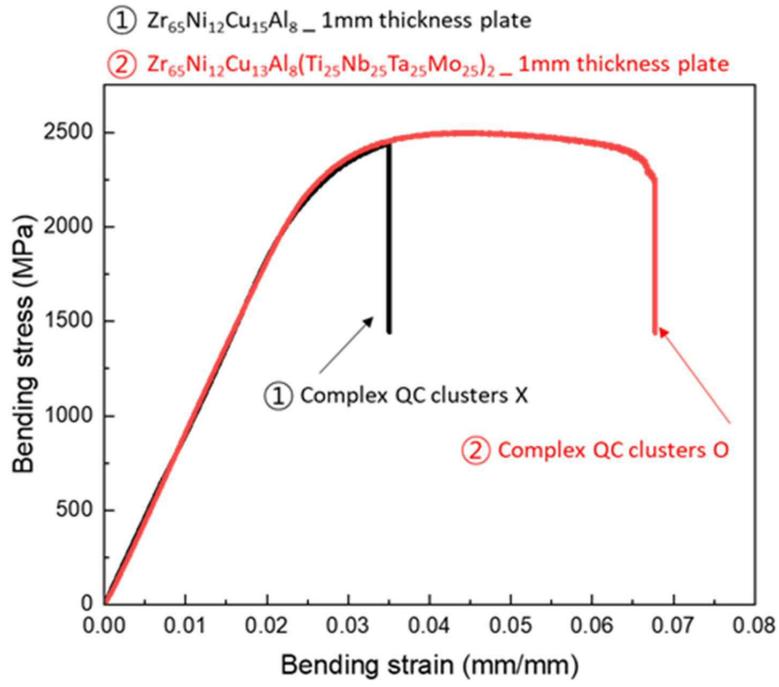
도면9



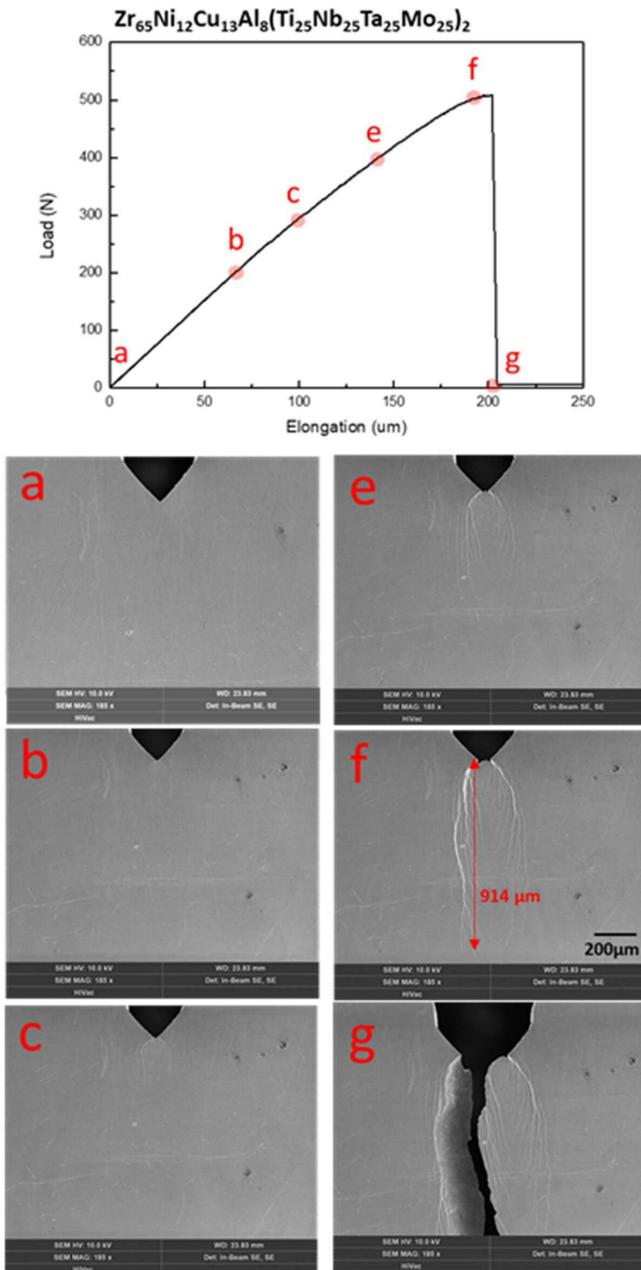
도면10



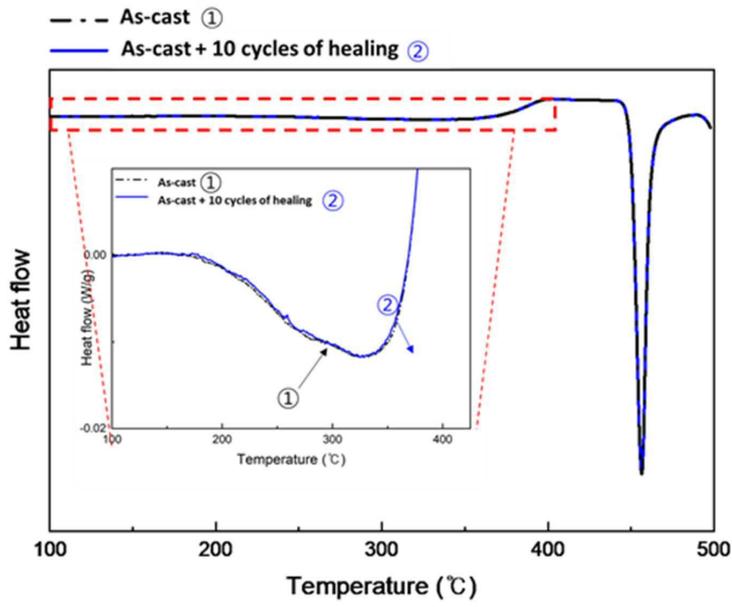
도면11



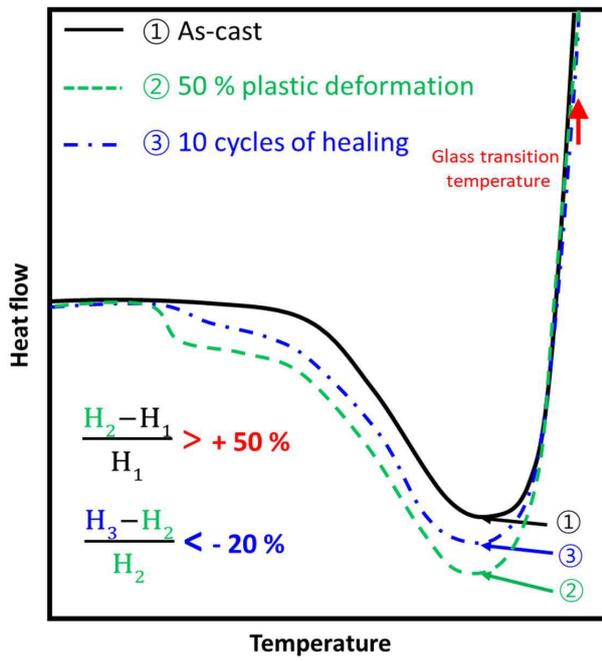
도면12



도면13



도면14



도면15

