(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월12일
(11) 등록번호 10-1190772
(24) 등록일자 2012년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B22D 11/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0035246
(22) 출원일자 2011년04월15일
심사청구일자 2011년04월15일
(56) 선행기술조사문헌
JP평성05070877 A
JP소화59137162 A

(73) 특허권자
**한국기계연구원**
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
**이광석**
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 7, 재료연구소 APT 205호 (가음동)
**김지훈**
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 7, 재료연구소 APT 508호 (가음동)
**이영선**
경상남도 창원시 성산구 원이대로 774, 301동 1501호 (상남동, 성원아파트)
(74) 대리인
**이원희**

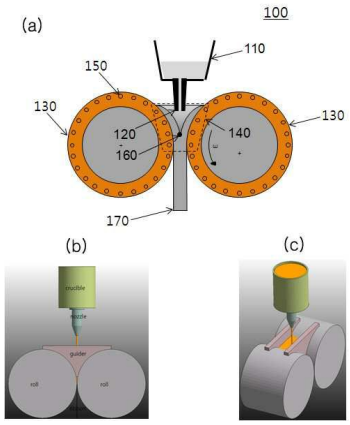
전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 강구환

(54) 발명의 명칭 **벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법 및 이에 따라 제조되는 저융점 벌크 비정질 합금 스트립**

## (57) 요 약

본 발명은 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법 및 이에 따라 제조되는 저융점 벌크 비정질 합금 스트립에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 $10^{-2}$ ~ $10^{-1}$ Torr의 진공도와 Ar 가스를 퍼징한 분위기로 제어한 후 Cu-Zr-Ag-Al로 이루어진 4원계 모합금을 쌍롤 스트립 주조 장치의 도가니에서 용해시키는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1에서 제조된 용탕을 상기 단계 1과 동일한 분위기에서 쌍롤 스트립 주조 장치의 쌍롤에 공급하여 급냉시키고 응고시키는 단계(단계 2)를 포함하는 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법 및 상기 방법으로 제조되는 Cu-Zr-Ag-Al로 이루어진 4원계 저융점 벌크 비정질 합금 스트립에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | M-2009-01-0014 |
| 부처명 | 지식경제부 |
| 연구사업명 | 소재원천기술개발사업 |
| 연구과제명 | 다기능 친환경 저융점 접합소재 설계 기술 |
| 주관기관 | 한국기계연구원 부설 재료연구소 |
| 연구기간 | 2010.06.01 ~ 2011.05.31 |

## *특허청구의 범위*

### 청구항 1

$10^{-2}$ ~ $10^{-1}$ Torr의 진공도와 Ar 가스를 퍼징한 분위기로 제어한 후 Cu-Zr-Ag-Al로 이루어진 4원계 모합금을 쌍롤 스트립 주조 장치의 도가니에서 용해시키는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조된 용탕을 상기 단계 1과 동일한 분위기에서 쌍롤 스트립 주조 장치의 쌍롤에 공급하여 급냉시키고 응고시키는 단계(단계 2)를 포함하는 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 4원계 모합금은 Cu:Zr:Ag:Al의 원자퍼센트가 36:48:8:8인 것을 특징으로 하는 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 용해는 진공유도용해법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 쌍롤 스트립 주조 장치는 모합금을 용해하고 담지하는 도가니;

상기 도가니 하부 일면에 구비되되 모합금이 용해된 용탕의 배출을 통제하는 노즐;

상기 용탕의 유동 방향에 대해 수직방향 양측에 일정거리 이격되어 구비되되 상기 용탕을 합금 스트립으로 제조하는 쌍롤; 및

상기 쌍롤 상부에 구비되어 상기 용탕의 배출 폭을 조절하고 쌍롤 사이 공간으로 상기 용탕을 유도하는 가이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 쌍롤 스트립 주조 장치는 상기 도가니 하부 및 상기 노즐 상부 사이에 구비되어 상기 도가니에서 상기 노즐로 용탕 출입을 조절하는 스토퍼를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법.

### 청구항 6

제4항에 있어서, 상기 롤에는 수냉각 홀을 더 포함하여 용탕의 냉각을 촉진시키는 것을 특징으로 하는 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법.

### 청구항 7

제4항에 있어서, 상기 롤은 무산소동인 것을 특징으로 하는 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 단계 1에서 제조된 용탕은 쌍롤 스트립 주조 장치의 도가니에서 스토퍼에 의해 개방되어 노즐로 유입된 후 가이드를 거쳐 쌍롤로 유입되는 것을 특징으로 하는 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법.

**청구항 9**

제4항에 있어서, 상기 노즐 말단과 상기 용탕의 응고점까지의 거리는 70~90 ㎜인 것을 특징으로 하는 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법.

**청구항 10**

제4항에 있어서, 상기 쌍롤의 크기는 직경이 200 ㎜이고, 폭은 150 ㎜이며, 속도는 4~10 rpm인 것을 특징으로 하는 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법.

**청구항 11**

제4항에 있어서, 상기 롤간 이격거리는 0.8~1.2 ㎜인 것을 특징으로 하는 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법.

**청구항 12**

제1항의 제조방법으로 제조되는 Cu-Zr-Ag-Al로 이루어진 4원계 저융점 벌크 비정질 합금 스트립.

**청구항 13**

제12항의 벌크 비정질 합금 스트립은 접합용인 것을 특징으로 하는 저융점 벌크 비정질 합금 스트립.

# *명 세 서*

## *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법 및 이에 따라 제조되는 저융점 벌크 비정질 합금 스트립에 관한 것이다.

## *배 경 기 술*

[0002] 금속간 결합을 위한 종래 방법으로는 브레이징 및 고체-고체 롤 클래딩에 의한 방법이 있다. 브레이징을 이용한 티타늄 모재 합금의 결합방법으로는 Ti-21Ni-14Cu($Ti_{70.1}Ni_{18.5}Cu_{11.4}$)를 이용하여 Ti-6Al-4V를 960 ℃에서 접합하는 방법이 개시되어 있다(*Materials Science and Engineering A, Vol. 206, pp.14-23, 1995*). 이러한 브레이징을 이용한 티타늄 모재 합금의 결합방법은 브레이징시 티타늄 모재 합금의 기계적 물성 유지를 위한 공정 온도 저감은 필수적이며, 판재의 경우 현재 대부분의 브레이징 공정 온도는 850 ℃ 이상의 온도에서 휨 현상이 발생한다. 이는 베타 천이온도 근방 또는 그 이상에서 접합하는 경우 베타상을 포함하는 티타늄 모재 금속의 연성 저하로 인해 고상 기반 접합에 문제가 발생하게 한다. 따라서, 브레이징 온도를 조금이라도 낮추기 위해 저융점 브레이징 용가재 합금을 제조하는 방법이 대한민국 공개특허 제10-2009-0015006호에 기재되어 있다. 상기 방법의 경우 이종 금속간 접합 강도는 향상될 수 있으나, 모재와 용가재간 화학적 반응에 의한 금속간화합물의 형성

으로 인해 계면 취성이 존재할 수 있고, 박판의 모재 접합시 높은 공정 온도로 인해 형상 제어에 어려움이 생기는 등의 문제가 있다.

[0003] 또한, 티타늄 모재 합금의 표면 물성 및 고유 특성을 유지하기 위해서는 브레이징보다는 낮은 공정온도를 적용할 수 있는 고체-고체 롤 클래딩(solid-to-solid roll cladding)으로 대표되는 동종/이종 소재간 접합 공정을 이용할 수 있다. 대한민국 공개특허 제10-2005-0089931호에는 내식성이 우수한 클래드 금속과 기계적 특성이 뛰어난 모재를 접합하여 내식성과 접합 강도가 우수한 다층 내환경성 클래드 판재를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 그러나, 상기와 같은 클래딩 방법은 공정 온도까지의 승온 시간 동안 고온 노출에 의해 표면 산화가 발생하여 삽입소재와의 화학적, 기계적 결합에 문제가 야기된다.

[0004] 상기 두 경우 모두 공정온도까지 최대한 빨리 온도를 올린 뒤 짧은 시간 내에 공정을 완료하여야 계면 반응상 및 결함을 최대한 억제하여 건전한 접합 계면을 확보할 수 있다. 또한, 짧은 시간 내에 이종 소재간 화학적/기계적 결합을 확보하기 위해서는 접합모재와 모재 주요원소간 취성 금속간화합물의 발생을 억제하면서 원활한 분산반응이 발생해야 하고, 모재 대비 접합소재는 낮은 점성도를 갖는 조건에서의 전단 변형을 이용할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 모재 대비 융점이 낮으며 적절한 원소 및 성분을 갖는 접합 모재 설계 및 제조 기술 개발이 필요한 실정이다.

[0005] 이에, 본 발명자들은 금속간 결합방법을 연구하던 중 비정질 합금을 연속적으로 제조할 수 있고 동종/이종 금속 소재간 접합능이 우수한 저융점 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0006] 본 발명의 목적은 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0007] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 연속 제조방법으로 제조되는 저융점 벌크 비정질 합금 스트립을 제공하는 데 있다.

### *과제의 해결 수단*

[0008] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 $10^{-2}$~$10^{-1}$ Torr의 진공도와 Ar 가스를 퍼징한 분위기로 제어한 후 Cu-Zr-Ag-Al로 이루어진 4원계 모합금을 쌍롤 스트립 주조 장치의 도가니에서 용해시키는 단계(단계 1); 및

[0009] 상기 단계 1에서 제조된 용탕을 상기 단계 1과 동일한 분위기에서 쌍롤 스트립 주조 장치의 쌍롤에 공급하여 급냉시키고 응고시키는 단계(단계 2)를 포함하는 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조되는 Cu-Zr-Ag-Al로 이루어진 4원계 저융점 벌크 비정질 합금 스트립을 제공한다.

### *발명의 효과*

[0011] 본 발명에 따른 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법 및 이에 따라 제조되는 저융점 벌크 비정질 합금 스트립은 액상선 온도가 낮고 유리 형성능이 높아 비평형상 합금을 연속적으로 제조할 수 있으므로, 순수한 티타늄 또는 티타늄 합금이 포함된 동종/이종 금속 소재간 접합을 위한 접합소재로 유용하게 사용할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 Cu-Zr-Ag-Al 합금의 정규화 배열 엔트로피를 나타낸 그래프이고;

도 2는 Cu-Zr-Ag-Al 합금의 유리형성능을 나타낸 그래프이고;

도 3은 본 발명에 따른 쌍롤 스트립 주조 장치를 나타낸 모식도이고;

도 4는 본 발명에 따른 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 벌크 비정질 합금 스트립 사진이고;

도 5는 본 발명에 따른 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 벌크 비정질 합금 스트립의 시차주사열량분석(DSC), 시차열분석(DTA) 및 X선 회절 분석(XRD) 결과이고; 및

도 6은 본 발명에 따른 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 벌크 비정질 합금 스트립의 온도변화를 나타낸 온도분포도이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 $10^{-2}$~$10^{-1}$ Torr의 진공도와 Ar 가스를 퍼징한 분위기로 제어한 후 Cu-Zr-Ag-Al로 이루어진 4원계 모합금을 쌍롤 스트립 주조 장치의 도가니에서 용해시키는 단계(단계 1); 및

[0014] 상기 단계 1에서 제조된 용탕을 상기 단계 1과 동일한 분위기에서 쌍롤 스트립 주조 장치의 쌍롤에 공급하여 급냉시키고 응고시키는 단계(단계 2)를 포함하는 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법을 제공한다.

[0015] 이하, 본 발명에 따른 벌크 비정질 합금 스트립의 연소 제조방법에 대한 단계별로 상세히 설명한다.

[0016] 본 발명에 따른 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법에 있어서, 단계 1은 모합금을 용해시키는 단계이다.

[0017] 상기 모합금을 용해시키기 위해서는 $10^{-2}$~$10^{-1}$ Torr 범위로 진공상태를 만든 후 고순도의 Ar 가스(99.999%)가 퍼징한 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 분위기로 제어함으로써 외부 공기와의 반응을 차단하고 순도가 높은 벌크 비정질 합금 스트립을 제조할 수 있다.

[0018] 상기 모합금은 순수 티타늄 및 티타늄 합금이 포함된 동종 또는 이종 금속간 접합을 위해 Cu, Zr, Ag 및 Al로 이루어진 4원계 합금인 것이 바람직하다. 상기 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 합금의 선택은 액상선 온도가 낮고, 유리형성능(glass forming ability)이 높은 합금을 제조하기 위한 것으로, 각각의 원소 선택 기준은 (1) 각각의 구성 원소간 음의 혼합열($\triangle H_{mix}$, kJ/mol)이 크고 반경차($\triangle r/r_{cu}$ 또는 $\triangle r/r_{zr}$)가 큰 것을 선택하며(하기 표 1 참조), (2) $0.8<S_{confi}/R<1$의 범위값 내에서 정규화 배열 엔트로피(normalized configurational entropy)를 가지는 것을 선택하고(도 1 참조), (3) 높은 유리형성능을 가지는 것(도 2 참조)이다.

표 1

[0019]

| 원소 | Cu | Zr | Ag | Al | Fe | Si | $\triangle r/r_{cu}$(%) (골드슈미트 반지름) | $\triangle r/r_{zr}$(%) (골드슈미트 반지름) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | - | -23 | -1 | 1 | 13 | 11 | | 22.0 |
| Zr | -23 | - | -20 | -44 | -85 | -5 | -25.0 | |
| Ag | -1 | -20 | - | -4 | 26 | -4 | -12.5 | 10.0 |
| Al | -1 | -44 | -4 | - | -11 | -2 | 11.7 | 10.6 |
| Fe | 13 | -85 | 26 | -11 | - | -18 | 0.1 | 20.6 |
| Si | -11 | -5 | -4 | -2 | -18 | - | -3.1 | 17.5 |

[0020] 또한, 상기 4원계 모합금은 Cu:Zr:Ag:Al의 원자퍼센트가 36:48:8:8인 것이 바람직하다. 이는 도 2에 나타낸 최대 유리형성능을 보이는 조성과 일치하며, 비정질 합금의 결정화 거동이 초기 결정화(primary crystallization)를 발생시켜 공석 반응(eutectoid reaction)을 따르는데도 불구하고 공융 반응(eutectic reation)을 따르는 조성과 비교하여 비정질 형성능이 우수하게 나타나기 때문이다.

[0021] 또한, 상기 용해는 도가니에 담지된 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 모합금을 유도 가열로 직접 가열시키고 진공 분위기에서 금속의 산화방지와 탈가스에 의해 금속 재질을 개선시키는 진공유도용해법으로 용해하는 것이 바람직하다.

[0022] 다음으로, 본 발명에 따른 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 용탕을 상기 단계 1과 동일한 분위기에서 급냉시키고 응고시키는 단계이다.

[0023] 본 발명에 따른 벌크 비정질 합금 스트립의 연속 제조방법은 도 3에 나타낸 쌍롤 스트립 주조 장치에 의해 수행될 수 있으며, 상기 단계 1에서 제조된 용탕은 쌍롤 스트립 주조 장치의 쌍롤에 의해 급냉되고 응고된다.

[0024] 본 발명에 벌크 비정질 합금 스트립의 쌍롤 스트립 주조 장치는 모합금을 용해하고 담지하는 도가니; 상기 도가니 하부 일면에 구비되되 모합금이 용해된 용탕의 배출을 통제하는 노즐; 상기 용탕의 유동 방향에 대해 수직방향 양측에 일정거리 이격되어 구비되되 상기 용탕을 합금 스트립으로 제조하는 쌍롤; 및 상기 쌍롤 상부에 구비되어 상기 용탕의 배출 폭을 조절하고 쌍롤 사이 이격공간으로 상기 용탕을 유도하는 가이드를 포함한다.

[0025] 또한, 상기 쌍롤 스트립 주조 장치는 상기 도가니 하부 및 상기 노즐 상부 사이에 구비되어 상기 도가니에서 상기 노즐로 용탕 출입을 조절하는 스토퍼(stopper)를 더 포함할 수 있고, 상기 쌍롤에는 수냉각 홀을 더 포함하여 용탕의 냉각을 촉진시킬 수 있다.

[0026] 또한, 상기 쌍롤은 무산소동으로 제조될 수 있다.

[0027] 상기 단계 1에서 제조된 용탕은 쌍롤 스트립 주조 장치의 도가니에서 스토퍼에 의해 개방되어 노즐로 유입된 후 가이드를 거쳐 쌍롤로 유입되는 것이 바람직하다.

[0028] 상기 노즐 말단과 상기 용탕의 응고점까지의 거리는 70~90 ㎜인 것이 바람직하다. 상기 노즐 말단과 상기 용탕의 응고점까지의 거리가 70 ㎜ 미만인 경우에는 롤과 접촉하지 않는 중앙부에서 용탕이 쌍롤 사이로 응고 전에 먼저 빠져나가는 문제가 있고, 90 ㎜를 초과하는 경우에는 용탕의 빠른 냉각으로 인해 응고 쉘(shell)이 쌍롤 중앙보다 너무 높은 위치에 형성되어 마치 고상 압연과 같은 효과로 인해 쌍롤이 손상되고 제조된 스트립이 가운데로부터 분리되는 문제가 있다.

[0029] 또한, 본 발명에 따른 벌크 비정질 합금 스트립을 제조하기 위해서는 쌍롤의 크기는 직경이 200 ㎜이고, 폭은 150 ㎜이며, 쌍롤 속도가 4~10 rpm인 것이 바람직하다. 또한, 상기 쌍롤 속도가 4 rpm 미만인 경우에는 주입된 용탕이 장시간 쌍롤과 접촉하여 빠른 냉각에 의해 응고 쉘이 쌍롤 중앙보다 너무 높은 위치에 형성되어 고상으로 장시간 존재하게 되고 압연하중(rolling force)을 증가시켜 스트립이 쌍롤 갭보다 두꺼워짐과 동시에 잔류응력에 의해 가운데로부터 분리되는 문제가 있고, 10 rpm을 초과하는 경우에는 빠른 롤 속도로 인해 원활한 스트립 제조가 이루어지지 않는 문제가 있다.

[0030] 또한, 상기 롤간 이격거리는 0.8~1.2 ㎜인 것을 바람직하다. 만약, 상기 롤간 이격거리가 0.8 ㎜ 미만인 경우에는 쌍롤 중심 부위에서의 스트립 온도가 빠른 냉각 속도에 의해 700 ℃ 미만으로 너무 낮아져 쌍롤의 표면이 손상되는 문제가 있고, 1.2 ㎜를 초과하는 경우에는 스트립의 두께 방향으로 큰 냉각 속도 차이에 의해 제조되는 스트립 조직이 균일하지 못한 문제가 있다.

[0031] 또한, 본 발명은 Cu-Zr-Ag-Al로 이루어진 4원계 모합금을 쌍롤 스트립 주조 장치의 도가니에서 용해시킨 후 상기에서 제조된 용탕을 쌍롤 스트립 주조 장치의 쌍롤에 공급하여 급냉시키고 응고시켜 제조되는 Cu-Zr-Ag-Al로 이루어진 4원계 저융점 벌크 비정질 합금 스트립을 제공한다.

[0032] 본 발명에 따른 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 저융점 벌크 비정질 합금 스트립은 액상선 온도의 60% 수준의 온도 범위에서 과냉 액상 영역을 보이면서 원자간 유동이 활발히 발생하는 저융점 비정질 합금이므로 접합소재로 유용하게 사용할 수 있다.

[0033] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0034] <실시예 1> Cu-Zr-Ag-Al 4원계 벌크 비정질 합금 스트립의 제조

[0035] 도 3에 나타낸 쌍롤 스트립 주조 장치(100)를 참조하여 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 벌크 비정질 합금 스트립의 제조방법을 더욱 상세히 설명한다.

[0036] 단계 1: 모합금을 용해시키는 단계

[0037] 상기 쌍롤 스트립 주조 장치의 도가니(110)에 Cu:Zr:Ag:Al=36:48:8:8의 원자퍼센트인 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 모합금을 구비한 후 $10^{-2}$~$10^{-1}$ Torr 범위로 진공상태를 만든 후 고순도의 Ar 가스가 퍼징한 분위기에서 진공유도용해법으로 용해시켰다. 상기 도가니(110)는 SiC로 제조되었으며, 원통형에 내경이 100 ㎜이고, 높이 115 ㎜이며, 바닥 및 벽면 두께가 4 ㎜이다.

[0038] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 용탕을 급냉시키고 응고시키는 단계

[0039] 상기 단계 1에서 제조된 용탕을 상기 단계 1과 동일한 분위기에서 상기 쌍롤 스트립 주조 장치(100)의 노즐(120)에 공급하여 자중 분사 방식으로 가이드(140)에 공급한 후 쌍롤(130) 사이 이격 공간에 용탕을 유입시켜 쌍롤(130)로 급냉시키고 응고시켰다. 상기 용탕의 급냉은 상기 쌍롤(130)에 구비된 수냉각 홀(150)에 의해 촉진되었다. 상기 도가니(110)에서 상기 노즐(120)로의 유입은 스토퍼(미도시)에 의해 조절될 수 있다. 이때, 상기 노즐(120)은 그라파이트(graphite)로 제조되었으며, 상기 노즐(120)에서 용탕이 분사되는 노즐(120) 말단과 용탕의 응고점(160) 사이의 거리는 약 80 ㎜였으며, 상기 쌍롤의 각각의 롤 직경은 200 ㎜였고, 폭은 150 ㎜였으며, 롤의 속도는 7 rpm으로 하여 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 저융점 벌크 비정질 합금 스트립(170)을 제조하였다(도 4 참조).

[0040] <실험예 1> Cu-Zr-Ag-Al 4원계 벌크 비정질 합금 스트립의 구조 분석

[0041] 본 발명에 따른 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 벌크 비정질 합금 스트립(실시예 1)의 결정상 및 구조를 분석하기 위해 시차주사열량분석(DSC), 시차열분석(DTA) 및 X선 회절 분석(XRD)하고, 그 결과를 도 5 및 표 2에 나타내었다.

[0042] 도 5의 (a)는 본 발명에 따른 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 벌크 비정질 합금 스트립의 시차주사열량분석(DSC) 결과로, 유리 천이 현상 및 결정화 개시 현상이 발생하는 것을 알 수 있다.

[0043] 도 5의 (b)는 본 발명에 따른 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 벌크 비정질 합금 스트립의 시차열분석결과로, 고상선(Tm, onset)은 약 817 ℃에서 나타나는 것을 알 수 있고, 액상선(Tl)은 약 867 ℃에서 나타나는 것을 알 수 있다.

[0044] 표 2

| $T_g$(℃) | $T_x$(℃) | $T_{m,\ onset}$(℃) | 상(phase) |
|---|---|---|---|
| 410 | 466 | 817 | 비정질(amorphous) |

[0045] 또한, 도 5의 (c)는 본 발명에 따른 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 벌크 비정질 합금 스트립의 X-선 회절 분석 결과로, 결정상에 해당하는 브래그 피크는 발견되지 않아 제조된 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 합금 스트립은 비정질로 이루어진 것을 확인하였다.

[0046] <실험예 2> Cu-Zr-Ag-Al 4원계 벌크 비정질 합금 스트립 제조시 시간에 따른 온도변화 분석

[0047] 본 발명에 따른 Cu-Zr-Ag-Al 4원계 벌크 비정질 합금 스트립 제조시 시간에 따른 표면과 합금 스트립 내의 온도변화를 분석하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0048] 도 6의 (a)는 롤간 간격이 1.0 ㎜일때 시간에 따른 벌크 비정질 합금 스트립의 온도변화를 나타낸 것이고, 도 6의 (b)는 롤과 제조되는 스트립의 온도 분포를 나타낸 것이다. 도 6에 나타난 바와 같이, 주입 중 응고 부위가 초기에는 롤에 의해 내려가다가 시간이 지나면 열적 평형상태를 이루어 다시 올라가는 양상을 확인하였다.

[0049] 또한, 도 6의 (b)는 롤과 제조되는 스트립의 온도 분포를 나타낸 것이다.

## 부호의 설명

[0050] 100: 쌍롤 스트립 주조 장치

110: 도가니

120: 노즐

130: 쌍롤

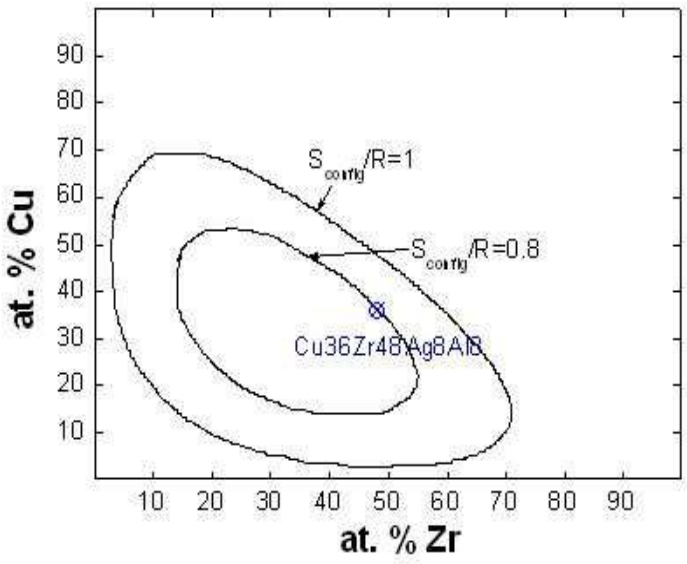
140: 가이드

150: 수냉각 홀

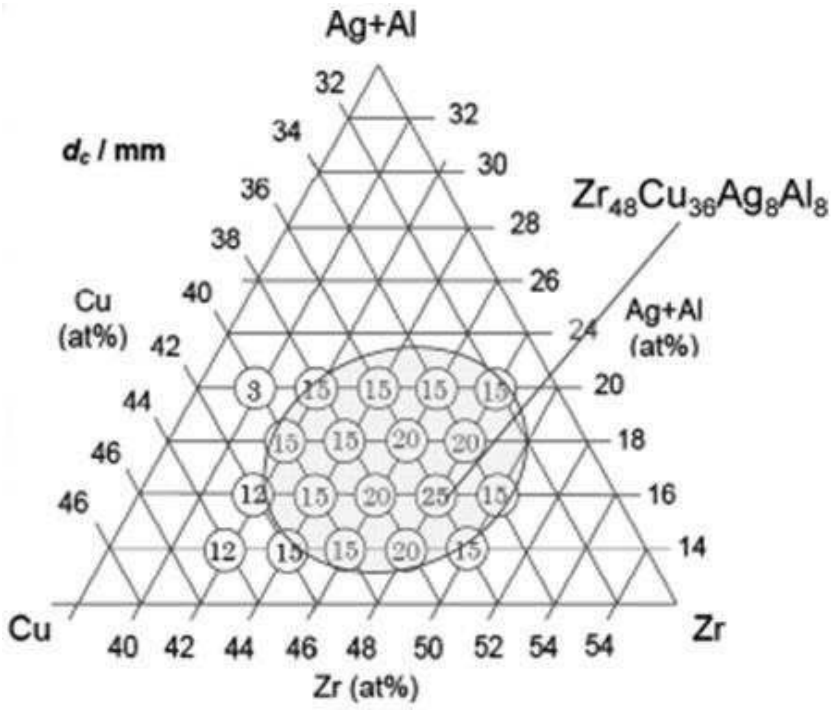
160: 벌크 비정질 합금 스트립

## 도면

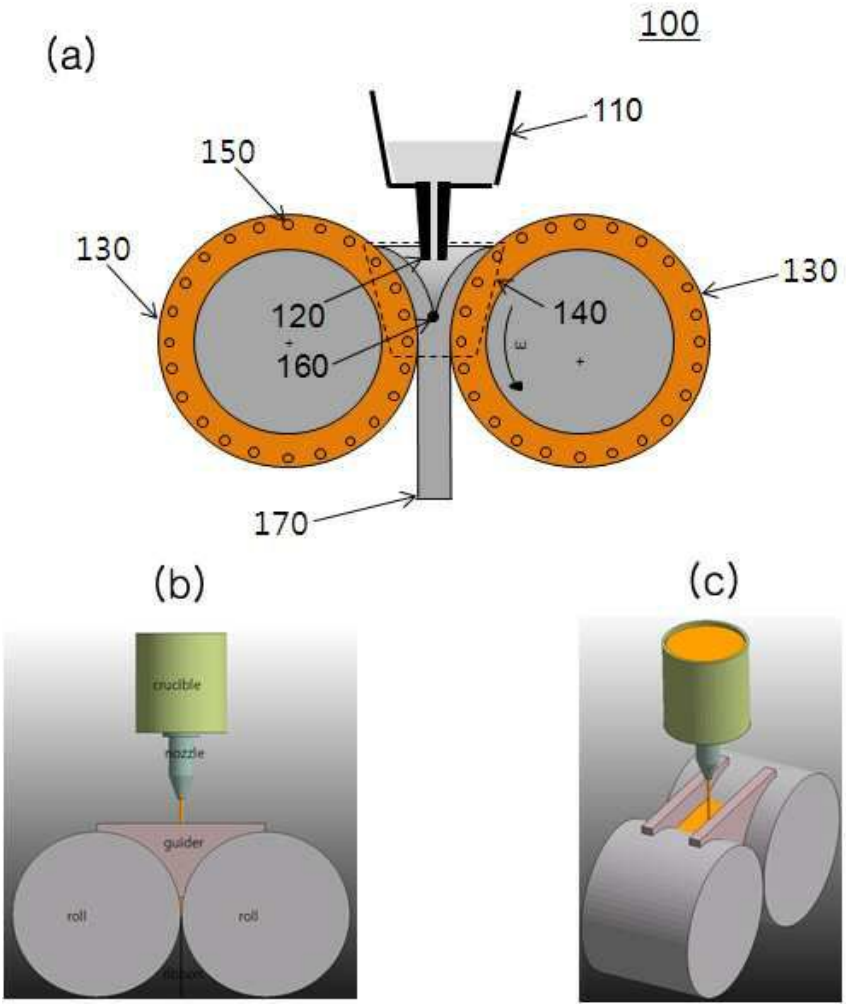
### 도면1



도면2


Ag+Al
32
34
36
38
40
42
44
46
46
$d_c$ / mm
Cu
(at%)
32
30
28
26
24
20
18
16
14
$Zr_{48}Cu_{36}Ag_8Al_8$
Ag+Al
(at%)
3
15
15
15
15
15
15
20
20
12
15
20
25
15
12
15
15
20
15
Cu
Zr
40 42 44 46 48 50 52 54 54
Zr (at%)

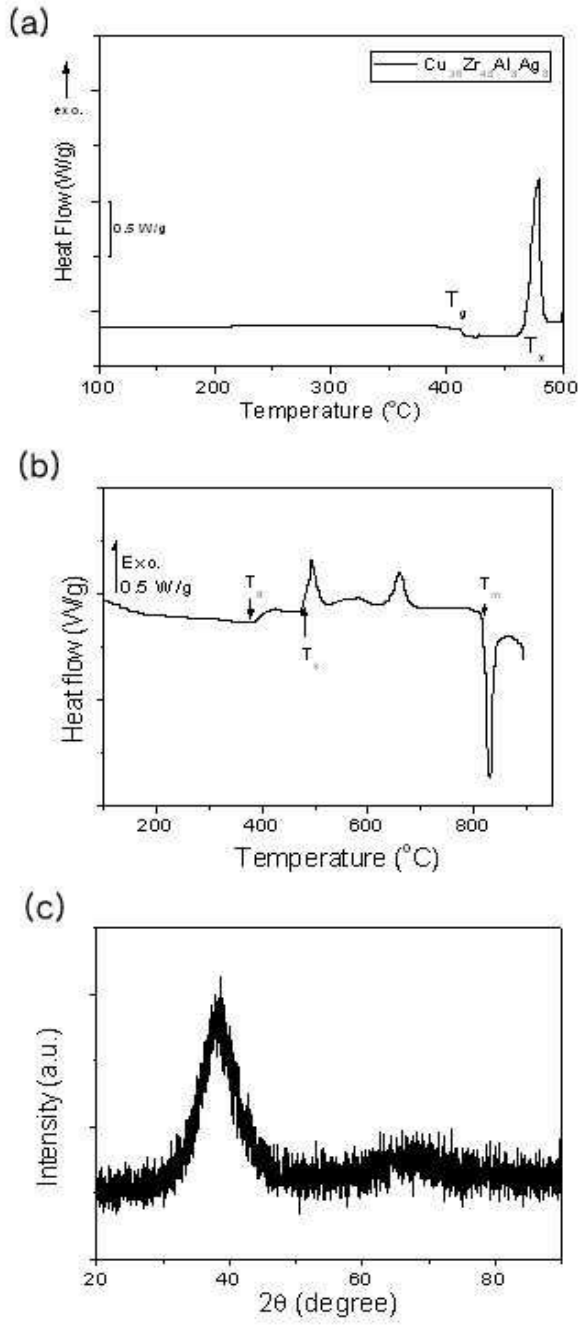
도면3


(a)
100
110
150
130
130
120
160
140
170
(b)
(c)
crucible
nozzle
guider
roll
roll

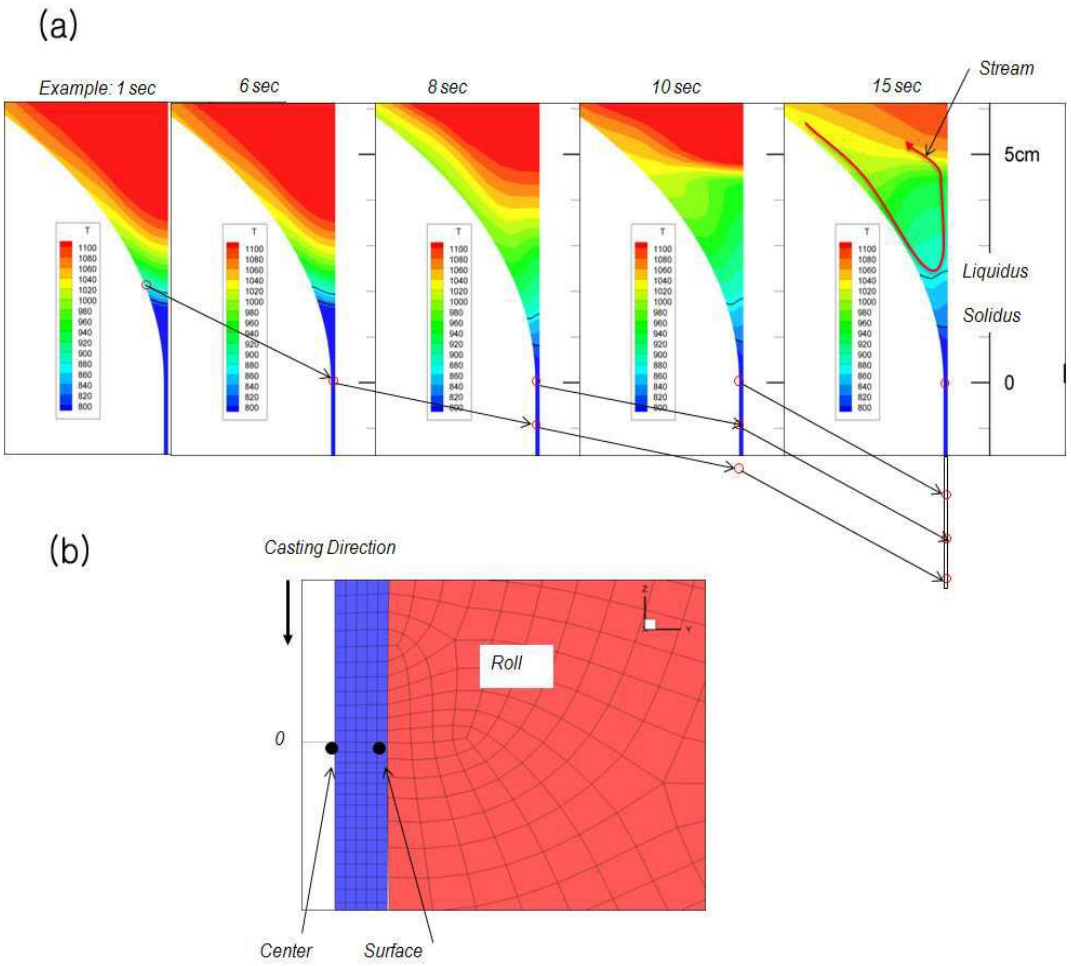
도면4



도면5


(a)
exo.
0.5 W/g
Heat Flow (W/g)
$T_g$
$T_x$
100
200
300
400
500
Temperature (°C)
(b)
Exo.
0.5 W/g
Heat flow (W/g)
$T_g$
$T_x$
$T_m$
200
400
600
800
Temperature (°C)
(c)
Intensity (a.u.)
20
40
60
80
2θ (degree)

도면6


(a)
Example: 1 sec
6 sec
8 sec
10 sec
15 sec
Stream
5cm
Liquidus
Solidus
0
(b)
Casting Direction
Roll
0
Center
Surface