

마그네슘기 벌크 비정질 합금계에서 비정질 형성능 평가

박은수 · 김원태* · 김도향

연세대학교 신소재공학부 준결정재료연구단

*청주대학교 응용과학부

Evaluation of Glass Forming Ability in Ternary Mg-based BMG Systems

Eun Soo Park, Won Tae Kim* and Do Hyang Kim

Center for Non-crystalline Materials, Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749 Korea

*Division of Applied Science, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

Abstract : The interrelationship between new parameter σ and maximum diameter, $D_{\max}$ (or critical cooling rate, R_c) is elaborated and discussed in comparison with four other glass forming ability (GFA) parameters, i.e. (1) super-cooled liquid region $\Delta T_x (= T_x - T_g)$, (2) reduced glass transition temperature $T_{rg} (= T_g/T_l)$, (3) K parameter $K (= [T_x - T_g]/[T_l - T_x])$, and (4) gamma parameter $\gamma (= [T_x]/[T_l + T_g])$ in Mg-based bulk metallic glass (BMG) systems. The new parameter σ , defined as, $\Delta T^* \times P$, has a solid correlation with $D_{\max}$ and R_c in Mg-based BMG systems. The σ parameter has a much better interrelationship with GFA in Mg-based BMG systems than the parameters for GFA suggested so far.

(Received June 3, 2006)

Key words : Mg-based alloy, Bulk metallic glass, Glass forming ability, σ parameter

1. 서 론

비정질 합금은 결정질 합금과는 다른 무질서한 원자구조로 인하여 기존의 이론으로 설명될 수 없는 새로운 물리적, 화학적, 기계적 특성을 나타낸다. 특히 1990년대에 들어 깊은 공정반응 거동(deep eutectic)을 보이는 다양한 다성분계 합금에서 합금 구성 성분의 적절한 조절에 의해 비정질 형성을 위한 임계 냉각 속도가 10-100 K/s로 상당히 느린 벌크 비정질 합금이 개발되어 기존에 급냉 응고법으로 제한되던 제조상의 어려움 극복 및 구조용 재료로서의 새로운 응용이 모색되고 있다 [1, 2].

일반적으로 비정질 형성능은 벌크 비정질 형성 최대 직경($D_{\max}$) 혹은 비정질 형성을 위한 임계 냉각 속도(R_c)로 대변 될 수 있다. 하지만 $D_{\max}$ 혹은 R_c 값은 실험적으로 정확한 값을 측정하는 것이 어려워서, 상대적으로 용이하게 열분석을 통해 측정 가능한 비정질 특성화 온도를 이용한 $D_{\max}$ 과 R_c 의 적절한 예측은 커다란 비정질 형성능을 가지는 새로운 합금 시스템을 개발하는데 유용할 것이다. 비정질의 형성은 액상의 안정성과 경쟁 결정상이 형성되는 두 가지 과정의 경쟁과정으로써, 액상의 안정성 향상 및 경쟁 결정상의 불안정성 증가를 통하여 비정질 형성능 향상을 꾀하는 것이 가능하다 [3]. 이에 기초하여 특정 합금 시스템에서 비정질화 가능 유무 및 비정질이 형성 가능한 조성

범위를 예측하고자 지금까지 원자구조 모델(atomic structural models), 자유전자 이론(free electron theory), 최소 부피 기준(minimum volume criterion), 원자반경 기준(atomic size criterion) 그리고 고용체 모델(solid solution model) [4-7] 등 다양한 이론들이 제시되어 왔다. 이와 더불어, 보다 손쉽게 비정질 형성능을 평가하고 예측하기 위하여 여러가지 비정질 형성능 평가 인자들이 제안되어지고 있다 (i.e. 과냉각 액체 영역 ($\Delta T_x = T_x - T_g$), reduced glass transition temperature ($T_{rg} = T_g/T_l$), K 인자 ($= [T_x - T_g]/[T_l - T_x]$) [8], 그리고 γ 인자 ($= [T_x]/[T_l + T_g]$) [9] 여기서, T_g , T_x 와 T_l 은 각각 유리 천이 온도, 결정화 온도, 액상 온도 임). 기본적으로 이들 인자들은 비정질 시편의 가열시 측정 가능한 비정질의 특성온도들(i.e. T_g , T_x , 그리고 T_l)의 적절한 조합에 의해서 비정질 형성능을 평가하고 예측하고자 하였다는 특징을 가진다. 하지만 비정질 형성능은 특성 온도들의 변화로 나타낼 수 있는 비정질 형성과 관련된 열역학적, 동역학적 관점 이외에 주어진 합금 시스템의 구성 성분에 따른 구조적인 측면과도 밀접한 관련을 가진다. 이러한 사실에 기초하여 최근 들어 액상의 상대적 안정성과 구성원자들의 유효한 원자반경 차(effective atomic mismatch)를 조합하여 σ 인자가 제안되었다 [10].

마그네슘기 비정질 합금은 Mg-Cu-Y [11, 12], Mg-Ni-Nd [13, 14], 그리고 Mg-Cu-Gd [15] 같은 다양한 삼원계 합금 시스템에서 우수한 비정질 형성능을 가지는 것이 보고되었다. 하지만 이러한 합금 시스템에서 조성 변화에 따

Corresponding author : Do Hyang Kim

[Tel.: 82-2-2123-4255, E-mail: dohkim@yonsei.ac.kr]

른 비정질 형성능 변화에 대하여 비정질 형성능 평가 인자를 통해 체계적으로 평가하고 고찰한 연구는 미비한 실정이다. 특히 최근에 새롭게 제안된 σ 인자를 통한 비정질 형성능 평가 및 인자의 실제 응용 가능성에 대한 고찰을 행한 연구는 거의 없는 실정이다. 이에 본 연구에서는 새롭게 제안된 σ 인자의 이론적인 배경을 고찰하고, 우수한 비정질 형성능을 가지는 마그네슘기 벌크 비정질 합금계에서 비정질 형성능 (벌크 비정질화 최대직경, $D_{\max}$ 또는 비정질 형성 임계 냉각 속도, R_c)과 비정질 형성능 평가 인자들 간의 상관 관계를 고찰하였다. 이를 통하여 새롭게 제안된 σ 인자의 평가 인자로서 보다 일반화된 적용 가능성을 제시하고자 하였다.

2. 이 론

비정질 형성능은 일반적으로 액상(liquid)과 관련 결정상(Crystal)의 자유에너지 차(i.e. $\Delta G^{L-S}(T) = G^S(T) - G^L(T)$)에 의존한다. 그러므로 특정 합금 시스템에서 커다란 비정질 형성능은 액상의 안정 혹은 경쟁 결정상의 불안정 조건(= 작은 $\Delta G^{L-S}(T)$ 값)에서 주어진다.

열역학적 관점에서 액상의 안정성은 구성원소들의 화학적 성분과 구조적 특성에 의존한다. 이러한 액상의 상대적 안정성을 평가하기 위하여 Donald과 Davies는 주어진 합금의 구성성분의 종류와 양에 따라 계산된 이상 용융온도(ideal melting temperature)가 실제 측정된 용융온도(T)와 얼마나 차이가 나는가를 고려하여 다음과 같은 ΔT^* 인자를 제안하였다 [16].

$$\Delta T^* = \frac{T_m^{\text{mix}} - T_l}{T_m^{\text{mix}}} \quad (1)$$

여기서 $T_m^{\text{mix}} = \sum_i x_i \cdot T_m^i$ 는 n 개의 원소를 가진 합금 시스템에서 i 번째 원소의 몰분율, x_i , 녹는점, T_m^i 로 계산되어진 값이다. 이러한 ΔT^* 값은 이상 용융온도로부터 실제 용융온도까지의 상대적인 온도 감소를 수치화 함으로써 각각의 합금계, 서로 다른 조성에서 액상의 상대적 안정성을 수치화하여 비교 할 수 있다는 특징을 가진다. 일반적으로 우수한 비정질 형성능을 가지는 합금 시스템의 경우 하나 또는 더 많은 조성에서 깊은 공정 반응이 있거나 용질의 증가와 더불어 T_l 의 커다란 감소가 나타난다. 그러므로, 용융온도의 상대적인 감소를 나타내는 ΔT^* 값은 비정질 형성능과 양호한 비례관계를 나타낸다.

구조적 관점에서 경쟁 결정상의 불안정성은 구성 원소들의 커다란 원자반경 차(atomic mismatch)로부터 얻어질 수 있다. Egami와 Waseda의 atomic mismatch model [7]에

의하면, 비정질 형성을 위해서는 구성원소들간 일정 값($\sim 10\%$) 이상의 원자반경 차가 요구되며, 이러한 사실은 원자반경 차가 벌크 비정질 합금들에서 비정질 형성능을 결정하는 주요한 인자들 가운데 하나로 고려될 수 있음을 암시한다. 다음 식에서 알 수 있는 바와 같이 비정질 합금계에서 총 원자반경 차(total atomic size mismatch, P 인자)는 각각의 용질 양(x_i)과, 용질과 용매간 원자부피(v_i) 차에 의존한다:

$$P = x_B \left| \frac{(v_B - v_A)}{v_A} \right| + x_C \left| \frac{(v_C - v_A)}{v_A} \right| \quad (2)$$

비정질 형성능이 최대인 조성을 정점으로하여 등고선 형태로 변화하기 때문에 총 원자반경 차 (P 인자) 값은 일반적으로 총 용질 양에 따라 유사한 경향성을 나타낸다 [17]. 이러한에 기초하여 총 원자반경 차를 총 용질 양을 가지고 표준화(normalization) 함에 의해서 용질 원자당 유효 원자반경 차(effective atomic mismatch per solute atom)를 다음 식을 통해 구할 수 있다 [18]:

$$P' = \frac{x_B}{x_B + x_C} \left| \frac{(v_B - v_A)}{v_A} \right| + \frac{x_C}{x_B + x_C} \left| \frac{(v_C - v_A)}{v_A} \right| \quad (3)$$

여기서 $P' = P/(x_B + x_C)$. P' 값은 합금 시스템과 조성에 의존하는 값으로 구성성분의 크기와 양적인 관계를 고려함을 통해 계의 구조적인 측면을 반영한다. 이러한 P' 값의 증가는 경쟁 결정상이 바뀌지 않는 범위 내에서 경쟁 결정상의 불안정성을 증가시켜 비정질 형성능 향상에 기여할 수 있다.

앞서 살펴본 바와 같이 비정질 형성에 관한 열역학적 관점으로부터 깊은 공정조성을 가진 합금은 액상의 안정을 통해 우수한 비정질 형성능을 나타내고, 구조적인 관점으로부터 이러한 공정 조성 영역에서 용질 원자당 유효 원자반경 차가 증가하는 방향이 상대적으로 경쟁 결정상의 불안정 성이 커져서 비정질 형성에 유리한 조건을 가짐을 알 수 있다. 즉, 우수한 비정질 형성능을 가지는 합금 조성은 커다란 ΔT^* 값과 커다란 P' 인자값을 동시에 만족해야 한다. 이러한 사실에 기초하여 σ 인자는 각 조성에서 용융 온도의 상대적인 감소를 나타내는 ΔT^* ($= [T_m^{\text{mix}} - T]/[T_m^{\text{mix}}]$)와 용질원자당 유효 원자반경 차를 나타내는 P' ($= P/(C_B + C_C)$)을 조합하여 $\sigma = \Delta T^* \times P'$ 정의된다 [10].

3. 실험 방법

본 연구에서 사용된 모합금은 고순도 원소 (99.9%)를 고순도 아르곤 (99.999%) 분위기 하에서 유도 용해로를 이용하여 Boron Nitride(BN-)가 코팅된 탄소도가니에서 용해하

여 목표 조성으로 제조하였다. 용해된 합금을 상부 지름 15 mm, 하부 지름 6 mm, 그리고 높이 45 mm를 가진 콘 모양의 구리 몰드에 대기 중에서 부어 응고시켰다. 제조된 모합금을 적당한 크기로 분쇄한 것을 급속 응고법(melt-spinning method)을 이용하여 석영관에서 유도용해 한 후 노즐을 통해 50 KPa의 압으로 40 m/s로 회전하고 있는 구리 휠에 분사하여 두께가 약 45 μ m, 폭이 약 2 mm의 리본상으로 제조하였다. 그리고 인젝션 캐스팅법(Injection casting method)을 이용하여 시료를 석영관에서 유도용해 한 후 노즐을 통해 수냉되고 있는 지름이 1~5 mm, 높이 65 mm의 구리금형에 충전시켜 6 mm 이하의 비정질 형성을 가진 합금에 대해 봉상의 시료를 제조하였으며, 모든 조업은 대기 분위기 하에서 이루어졌다.

제조된 시료의 비정질생성 유무는 X-선 회절기(XRD, Rigaku CN2301)와 시차열분석기(DSC, Perkin Elmer DSC7)를 이용하여 조사하였다. X-선 회절 분석실험을 위하여 파장이 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ Cu K α_1 선의 단색광을 이용하여 연속주사 방법으로 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 의 범위에서 $4^\circ/\text{min}$ 의 주사 속도로 회절 도형을 얻었다. 시차 열분석 실험은 고순도 아르곤 (99.999%) 분위기하에서 0.667 K/s의 일정한 속도로 가열과 냉각하면서 T_g , T_x , 그리고 T_l 를 측정하였다. 커다란 직경의 벌크 시편의 경우 비정질 형성 유·무의 정확한 고찰을 위하여 시편 안쪽과 바깥쪽 모두에서 시차 열분석을 행하여 상호 비교하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

σ 인자와 벌크 비정질화 최대직경($D_{\max}$)간의 상관관계

Mg-Cu-Y 삼원 벌크 비정질 합금계

일반적으로 R_c 는 $D_{\max}$ 와 반비례 관계를 가진다. 하지만 상대적으로 R_c 값 측정이 어렵기 때문에 일반적으로 비정질 형성능은 $D_{\max}$ 를 측정해서 상대적인 비교를 행한다. 그림 1은 $\text{Mg}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Y}_{10}$ ($0 \leq x \leq 35 \text{ at\%}$) 합금들 [11, 12]의 벌크 비정질화 최대직경을 보여준다. 여기서 ○, ●과 ●기호들

은 비정질 상태, 비정질과 결정질의 혼합 상태, 결정질 상태를 각각 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Mg-Cu-Y 벌크 비정질 합금 시스템은 넓은 범위 ($10 \leq x \leq 35 \text{ at\%}$)에서 인젝션 캐스팅 법(Injection casting method)을 이용하여 1 mm 이상의 벌크 비정질 제조가 가능하다. 특히, Cu 양이 증가함에 따라 $x = 25$ 조성에서 최대 4 mm까지 비정질 형성능이 향상되다가, 이후 감소한다. 표 1은 $\text{Mg}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Y}_{10}$ ($5 \leq x \leq 35 \text{ at\%}$) 합금들에 대하여 열분석 결과(T_g , T_x , 그리고 T_l), $D_{\max}$, 그리고 비정질 형성능 평가 인자들(i.e. ΔT_x , T_{rg} , K, γ , ΔT^* , P' 그리고 σ)에 대한 계산 결과를 요약하였다. 그림 2는 표 1의 값들을 이용해 도식된 비정질 형성능 평가 인자와 벌크 비정질화 최대직경 사이의 관계를 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 T_{rg} 인자는 비정질 형성능과 양호하지 않은 상관관계를 보이는 반면, ΔT_x , K과 γ 인자는 비정질 형성능과 다소 비례관계를 나타낸다. ΔT_x , K과 γ 인자들에 대해 Least squares fitting 법을 통해 구한 회귀계수 (R^2) 값 [19]은 각각 0.520, 0.467과 0.503이다. 이에 반해 σ 인자의 경우 R^2 값이 0.961로 비정질 형성능과 가장 우수한 상관관계를 가진다. 95% 신뢰범위에서 얻은 error band를 통해서도 σ 인자가 기준에 제안된 다른 비정질 형성능 평가 인자들 보다 좁은 폭을 나타

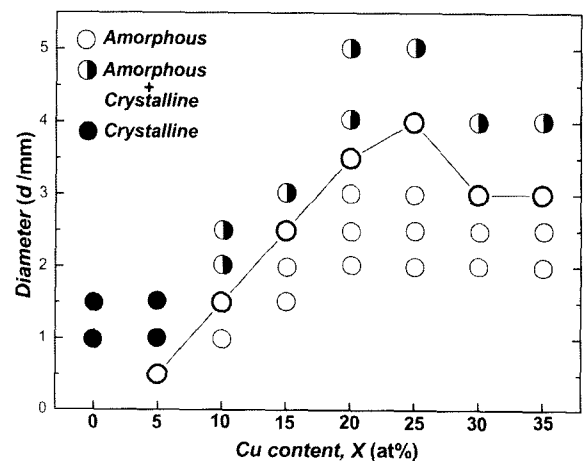


Fig. 1. Map for BMG formation as a function of sample diameter and alloy composition in $\text{Mg}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Y}_{10}$ ($0 \leq x \leq 35 \text{ at\%}$) alloys.

Table 1. Results of thermal analysis, GFA parameters (ΔT_x , T_{rg} , K, γ , ΔT^* , and P'), $D_{\max}$, and a new parameter σ for Mg-Cu-Y alloys

	T_g	T_x	T_{m}^{liq}	T_{m}^{mix}	ΔT_x	T_{rg}	K	γ	ΔT^*	P'	σ	$D_{\max}$
$\text{Mg}_{85}\text{Cu}_5\text{Y}_{10}$	435	463	750	1031	28	0.58	0.098	0.391	0.273	0.440	0.120	0.5
$\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Y}_{10}$	427	448	700	1053	21	0.61	0.083	0.398	0.335	0.454	0.152	1.5
$\text{Mg}_{75}\text{Cu}_{15}\text{Y}_{10}$	423	463	693	1074	40	0.61	0.174	0.415	0.355	0.461	0.164	2.5
$\text{Mg}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{10}$	424	471	707	1096	47	0.6	0.199	0.416	0.355	0.467	0.166	3.5
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$	425	486	720	1118	61	0.59	0.261	0.424	0.356	0.470	0.167	4
$\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$	430	468	754	1140	38	0.57	0.133	0.395	0.338	0.473	0.160	3
$\text{Mg}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Y}_{10}$	440	480	759	1161	40	0.58	0.143	0.400	0.346	0.475	0.165	3

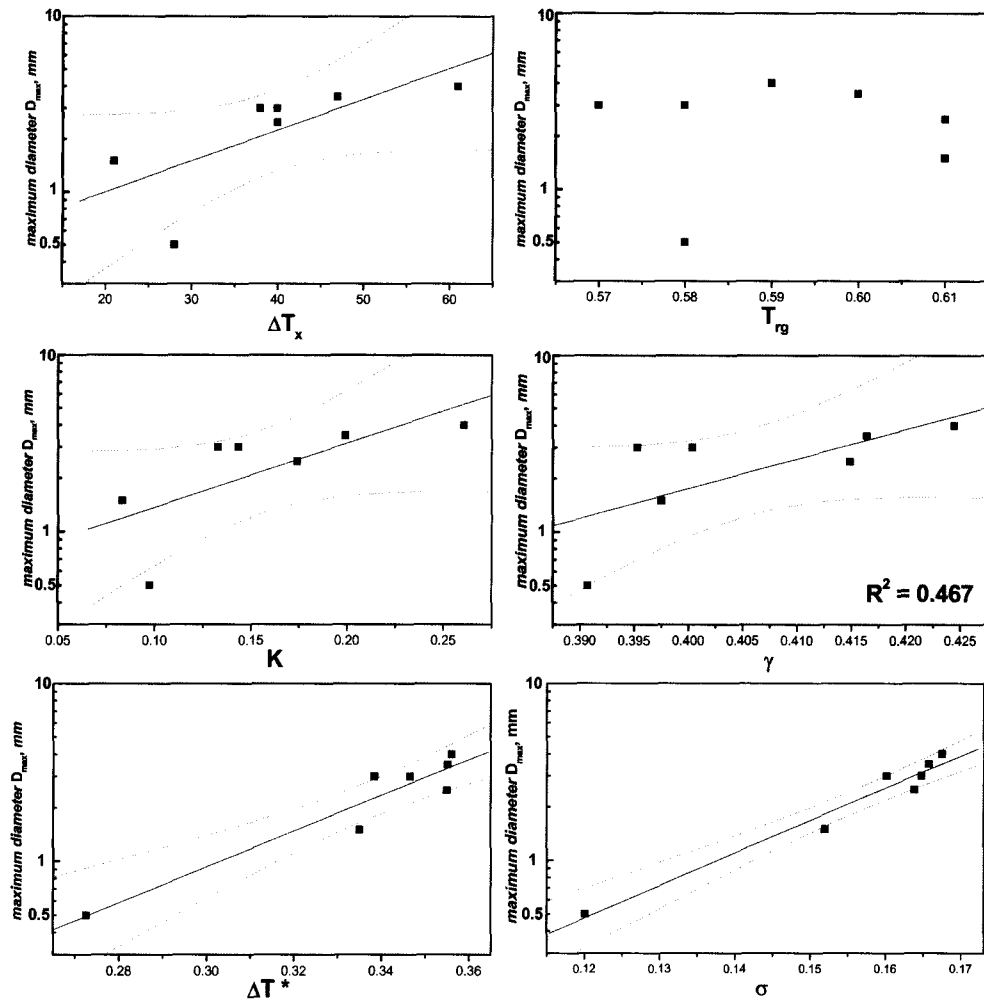


Fig. 2. Correlation between the GFA parameters suggested so far, i.e. ΔT_x , T_{rg} , K , γ , ΔT^* and σ parameters and D_{max} for glass formation in Mg-Cu-Y alloys.

내어 가장 양호한 상관관계를 나타냄을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 우선적으로 ΔT^* ($R^2=0.906$)의 양호한 상관관계에서 알 수 있는 바와 같이 Mg-Cu-Y 시스템의 비정질 형성능이 깊은 공정 조건 (액상의 안정성)과 커다란 상관관계가 있음에 기인하며, 특히 구성원자간 원자 반경차를 반영하는 P 의 도입으로 인해 보다 정확한 비정질 형성능의 평가가 가능하다는 것을 의미한다.

Mg-Cu-Gd 삼원 벌크 비정질 합금계

최근 들어 $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 합금에서 대기 중에서도 일반 구리 몰드를 이용하여 적어도 8 mm까지 벌크 비정질화가 가능하다는 보고가 있었다 [15]. 이 합금 시스템은 기존에 Mg-Cu-Y 합금시스템에서 Y를 Gd로 치환한 경우에 대한 것으로 최대 벌크 비정질화 최대직경이 Mg-Cu-Y 합금의 4 mm에서 2배 이상 증가하였다. 하지만 향상된 비정질 형성능은 기존에 제안된 비정질 형성능 평가 인자들인 ΔT_x , T_{rg} , 또는 γ 로 설명할 수 없었다 [15]. 그림 3은 본 연구에서 측정된 $Mg_{90-x}Cu_xGd_{10}$ ($5 \leq x \leq 30$ at%) 합금들에 대한

비정질화 최대 직경을 보여주는 그림이다. 그림에서 ○, ● 과 ● 기호들은 각각 비정질 상태, 비정질과 결정질의 혼합상태, 결정질 상태를 나타낸다. 그림 3의 결과에서 알 수

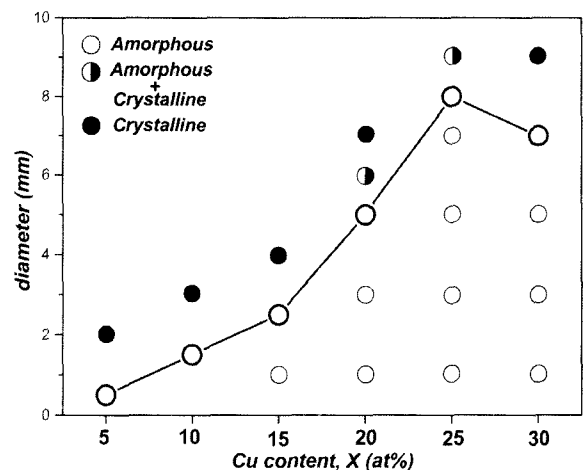


Fig. 3. Map for BMG formation as a function of sample diameter and alloy composition in $Mg_{90-x}Cu_xGd_{10}$ ($5 \leq x \leq 35$ at%) alloys investigated in the present study.

있는 바와 같이 Mg-Cu-Gd 합금 시스템의 경우 10-30 at% Cu의 넓은 합금 조성에서 일반구리 몰드 혹은 인젝션 캐스팅 법을 이용하여 대기중에서 1 mm 이상의 벌크 비정질화가 가능하였다. 표 2는 $Mg_{90-x}Cu_xGd_{10}$ ($5 \leq x \leq 30$ at%) 합금들에 대한 시차 열분석 결과, D_{max} 그리고 비정질 형성능 평가 인자들(i.e. ΔT_x , T_{rg} , K, γ , P' 그리고 σ)에 대한 계산 결과를 요약하였다. 그림 4는 표 2의 값들을 이용해

도시된 비정질 형성능 평가 인자와 벌크 비정질화 최대직경 사이의 관계를 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Mg-Cu-Gd 합금 시스템에서 조성 변화에 대하여 기존에 제안된 비정질 형성능 평가 인자들(ΔT_x , T_{rg} , K, 그리고 γ 인자)은 다소 비례관계를 나타낸다. ΔT_x , T_{rg} , K, 그리고 γ 인자들에 대해 Least squares fitting 법을 통해 구한 회귀계수 값(R^2) [19]은 각각 0.576, 0.615, 0.638, 그리고

Table 2. Results of thermal analysis, GFA parameters (ΔT_x , T_{rg} , K, γ , ΔT^* , and P'), D_{max} , and a new parameter σ for Mg-Cu-Gd alloys investigated in the present study

	T_g	T_x	T_m^{liq}	T_m^{mix}	T_{rg}	ΔT_x	γ	K	ΔT^*	P'	σ	D_{max}
$Mg_{85}Cu_5Y_{10}$	436	460	766	1010	0.569	24	0.383	0.078	0.241	0.445	0.107	0.5
$Mg_{80}Cu_{10}Y_{10}$	430	444	717	1032	0.600	14	0.387	0.052	0.305	0.457	0.140	1.5
$Mg_{75}Cu_{15}Y_{10}$	416	428	713	1053	0.583	12	0.379	0.042	0.323	0.464	0.150	2.5
$Mg_{70}Cu_{20}Y_{10}$	421	477	703	1075	0.599	56	0.425	0.249	0.346	0.469	0.162	5
$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$	423	484	710	1097	0.596	61	0.427	0.268	0.353	0.472	0.167	8
$Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$	428	480	710	1119	0.603	52	0.422	0.227	0.365	0.475	0.174	7

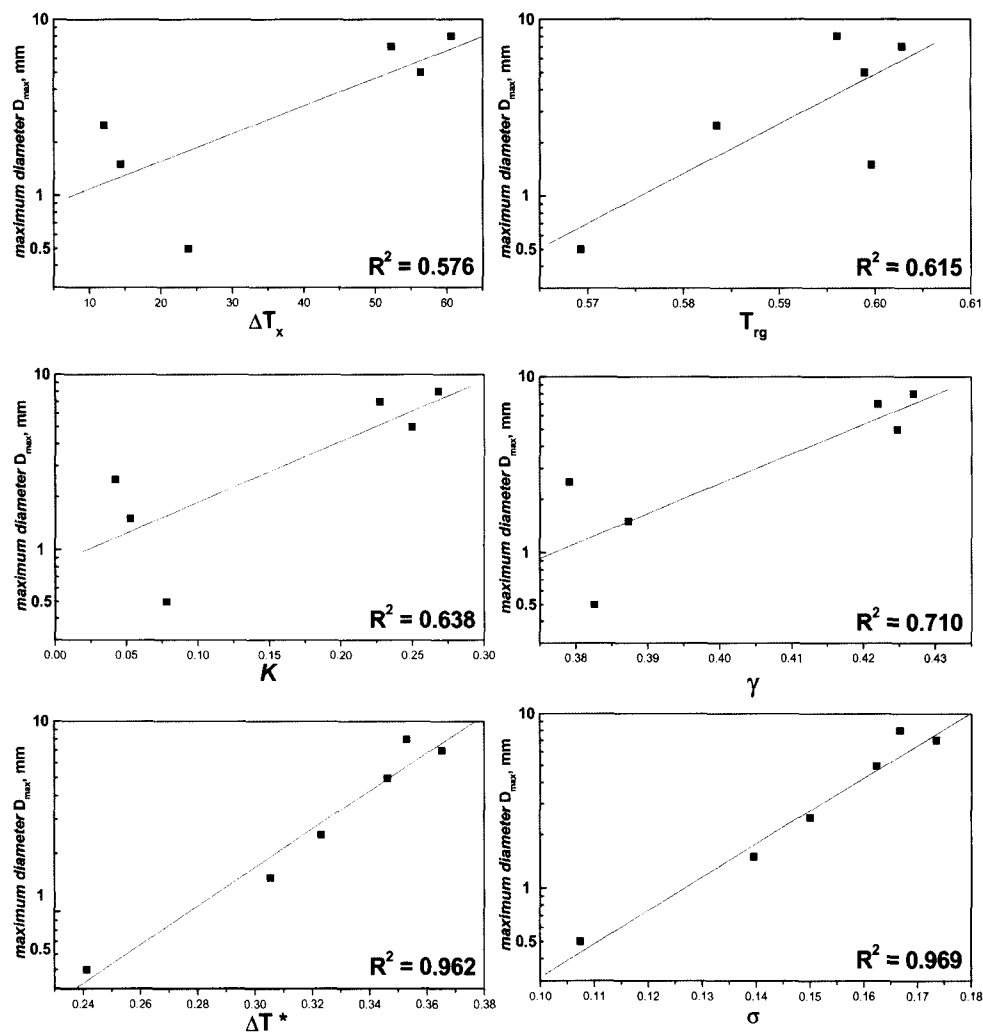


Fig. 4. Correlation between the GFA parameters suggested so far, i.e. ΔT_x , T_{rg} , K, γ , ΔT^* and σ parameters and D_{max} for glass formation in Mg-Cu-Gd alloys investigated in the present study.

0.710이다. 이에 반해 σ 인자의 경우 회귀계수 값이 0.969로 비정질 형성능과 가장 우수한 상관관계를 가진다. 95% 신뢰범위에서 얻은 error band를 통해서도 σ 인자가 기존에 제안된 다른 비정질 형성능 평가 인자들 보다 좁은 폭을 나타내어 가장 양호한 상관관계를 나타냄을 확인할 수 있었다. Mg-Cu-Gd 합금계의 우수한 비정질 형성능은 깊은 공정 조건으로 인한 액상의 안정화에 기본적으로 기인하지만, Mg-Cu-Y와 비교하여 공정 조성 부근에서 상대적으로 커다란 구성원자간 원자반경 차를 가지는 것이 시스템 내부에 보다 큰 경쟁 결정상의 불안정성을 유발하여 상대적으로 우수한 비정질 형성능을 나타내도록 하는데 주요한 요인 중의 하나로 작용한 것으로 사료된다.

이상의 결과들은 액상의 안정성과 경쟁 결정상의 불안정성의 조화를 통해 제안된 σ 인자가 마그네슘기 벌크 비정질 합금계들에서 기존에 제안된 비정질 형성능 평가 인자들보다 D_{max} 와 양호한 상관관계를 가짐을 의미한다.

σ 인자와 비정질 형성 임계 냉각 속도(R_c)간의 상관관계

Mg-Ni-Nd 삼원 벌크 비정질 합금계

Y. Li 등은 differential thermal analysis(DTA)를 이용한 열분석 결과와 이론적으로 제안된 식을 바탕으로 Mg-Ni-Nd 벌크 비정질 합금계에서 조성에 따른 R_c 를 보고하였다

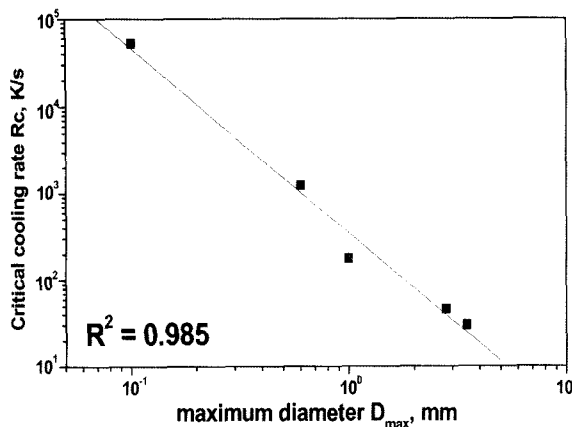


Fig. 5. Correlation between D_{max} and the R_c obtained by DTA in Mg-Ni-Nd alloys.

[13, 14]. 그림 5는 Mg-Ni-Nd 합금계에서 비정질 형성 임계 냉각 속도와 벌크 비정질화 최대 직경간의 상관관계를 보여준다. Mg-Ni-Nd 합금에서 벌크 비정질화 최대직경은 일반적으로 알려진 바와 같이 비정질 형성 임계 냉각 속도와 양호한 반비례 관계를 나타낸다 [14]. 표 3은 Mg-Ni-Nd 벌크 비정질 합금들에 대한 R_c , D_{max} , 그리고 비정질 형성능 평가 인자들(i.e. ΔT_x , T_{rg} , K , γ 그리고 σ)에 대한 계산 결과를 요약하였다. 그림 6은 표 3의 값들을 이용해 도식된 비정질 형성능 평가 인자와 R_c 사이의 관계를 보여준다. R_c 의 상대적으로 커다란 크기 변화(scale)로 인해 대체로 모든 인자가 양호한 상관관계를 보이나 특히, T_{rg} , γ 그리고 σ 인자가 우수한 상관관계를 가지는 것을 알 수 있다. Least square fitting 법을 통해 계산된 T_{rg} , γ , ΔT^* 그리고 σ 인자에 대한 R^2 값 [19]은 각각 0.994, 0.976, 0.990과 0.989였다. Mg-Ni-Nd 합금계에서 R_c 에 대해 특성 온도간 상관관계를 고려해 제안된 기존의 인자들이 우수한 상관관계를 가지는 것은 앞서 언급한 바와 같이 R_c 값이 열 분석을 통해 특성 온도들의 민감도를 고려해 계산된 것도 일부 기인한다. σ 인자에 대해 도식한 그림에서 알 수 있는 바와 같이 σ 인자와 R_c 사이에 커다란 R^2 값과 좁은 error band를 통해 σ 인자가 비정질 형성능을 대변하는 R_c 와도 양호한 상관 관계를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

본 실험 결과를 통해서 우수한 비정질 형성능을 가진다고 알려진 삼원 마그네슘기 벌크 비정질 합금계에서 σ 인자가 기존에 제안된 비정질 형성능 평가 인자들 가운데서 가장 양호한 상관관계를 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 부연하면, 벌크 비정질 합금의 비정질 형성능 평가를 위해서 단지 비정질의 특성 온도들의 조합에 의해 비정질 형성에 관한 열역학적 관점과 동역학적 관점을 반영하여 제안된 인자들(ΔT_x , T_{rg} , K , 그리고 γ 인자)로는 충분하지가 않았으나, 원자 반경차와 구성 원소들 함량의 반영을 통해 구조적 관점도 동시에 고려된 인자(σ 인자)가 더 양호한 상관관계를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 비정질 형성능을 보다 더 잘 예측하고 평가하기 위해서 단지 비정질의 열역학적, 동역학적 정보에 의한 접근 이외에 각각의 비정질에 대한 구조적 특성들 또한 반영하는 것이 필요하다는 것을 의미한다.

Table 3. GFA parameters (ΔT_x , T_{rg} , K , γ , and ΔT^*), D_{max} , R_c and a new parameter σ for Mg-Ni-Nd alloys

	ΔT_x	T_{rg}	γ	K	ΔT^*	σ	$D_{max}(mm)$	$R_c(k/s)$
Mg ₆₅ Cu ₂₀ Y ₁₅	36	0.571	0.392	0.116	0.293	0.148	3.5	30
Mg ₇₀ Cu ₁₅ Y ₁₅	12	0.553	0.365	0.033	0.231	0.116	1.5	178
Mg ₇₅ Cu ₁₅ Y ₁₀	18	0.570	0.377	0.056	0.269	0.136	2.8	46
Mg ₈₀ Cu ₁₀ Y ₁₀	12	0.517	0.350	0.029	0.155	0.078	0.6	1251
Mg ₉₀ Cu ₅ Y ₅	0	0.464	0.317	0.000	0.063	0.032	0.1	5.3×10^4

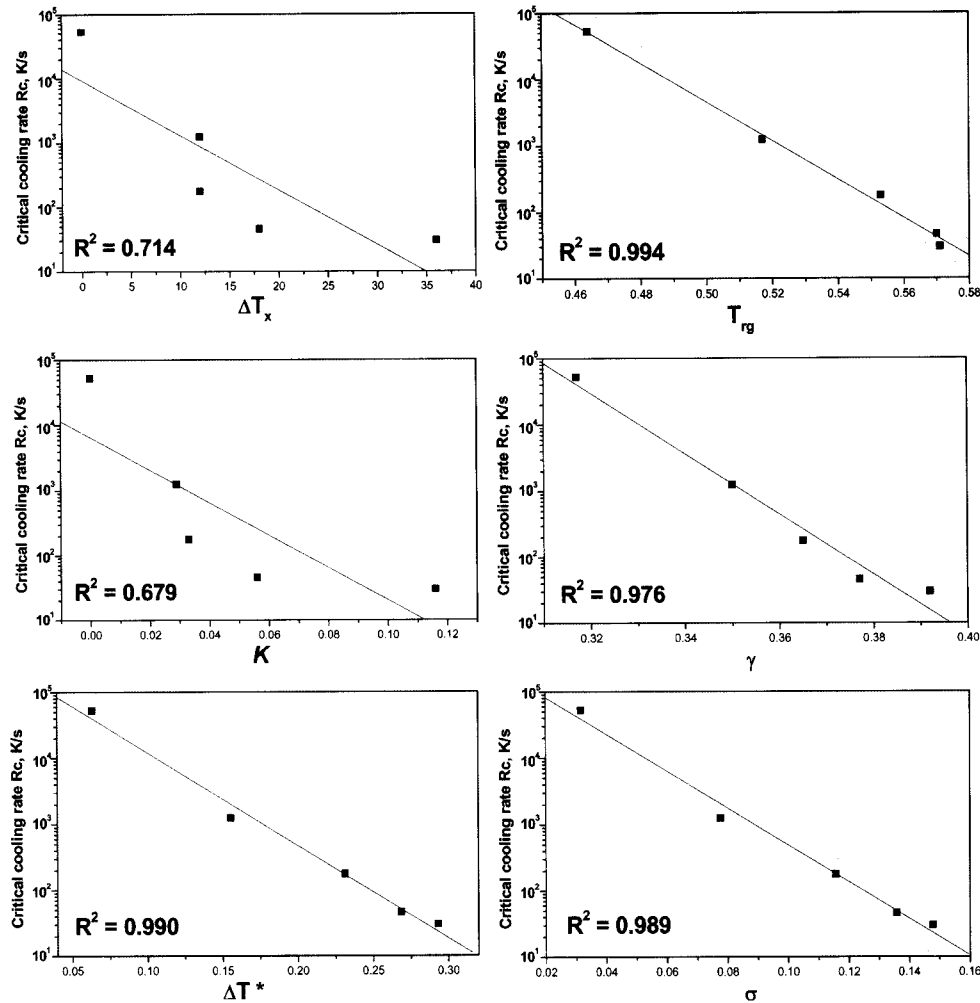


Fig. 6. Correlation between the GFA parameters suggested so far, i.e. ΔT_x , T_{ng} , K , γ , ΔT^* and σ parameters and R_c for glass formation in Mg-Ni-Nd alloys.

5. 결 론

본 연구에서는 마그네슘기 벌크 비정질 합금 시스템에서 새롭게 제안된 σ 인자가 벌크 비정질화 최대 직경 (D_{max}) 혹은 비정질 형성 임계 냉각 속도 (R_c)와 우수한 상관관계를 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과를 통하여 액상의 상대적 안정성과 구성원자간 유효 원자반경 차를 고려해 제안된 σ 인자($= \Delta T^* \times P$)가 다양한 삼원 마그네슘기 벌크 비정질 합금계의 비정질 형성능을 평가하는데 비정질의 특성화 온도 조합으로만 제안된 ΔT_x , T_{ng} , K 그리고 γ 인자들 보다 양호한 상관관계를 가지는 것을 통해서, 비정질 형성과 관련된 열역학적, 동역학적, 구조적 관점의 결합이 실제 비정질 형성능을 평가하고 예측하는데 중요한 요소가 될 수 있음을 확인 할 수 있었다. σ 인자에 대한 유용성은 일부 Ca 계 삼원 벌크 비정질 합금에서도 보고된 바 있으며 [17, 20], 특히 다양한 합금계에서 최대 비정질 형성 직경과의 상관관계를 통하여서도 우수한 상관 관계를

확인 할 수 있었다 [10]. σ 인자는 각 합금의 용융온도와 구성원소들의 원자 반경을 통해 손쉽게 계산할 수 있기 때문에, σ 인자의 비정질 형성능과 우수한 상관관계는 향상된 비정질 형성능을 가지는 새로운 합금시스템을 개발하는데 시간과 실험적인 비용을 줄일 수 있을 것이다.

후 기

본 연구는 과학기술부 창의적 연구진흥사업 추진으로 얻어진 결과이다.

REFERENCES

1. E. S. Park, W. T. Kim, and D. H. Kim, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **38**, 1413 (2000).
2. E. S. Park, and D. H. Kim, *Met. Mater. -Int.* **11**, 19 (2005).
3. Z. P. Lu, and C. T. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 115505 (2003).
4. M. H. Cohen, and D. Turnbull, *Nature* **189**, 131 (1961).

5. D.E. Polk, *Acta Metall.* **20**, 485 (1972).
6. S. R. Nagel, and J. Tauc, *J. Phys. Rev. Lett.* **35**, 380 (1975).
7. T. Egami, and Y. Waseda, *J. Non-Cryst. Solids* **64**, 113 (1984).
8. A. Hruby, *Czech. J. Phys. B* **22**, 1187 (1972).
9. Z. P. Lu, and C. T. Liu, *Acta Mater.* **50**, 3501 (2002).
10. E. S. Park, W. T. Kim, and D.H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 061907 (2005).
11. S. G. Kim, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* **31**, 929 (1990).
12. A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S.G. Kim, and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* **32**, 609 (1991).
13. Y. Li, H. Jones and H.A. Davies, *Scripta Metall.* **26**, 1371 (1992).
14. Y. Li, H. Y. Liu, and H. Jones, *J. Mater. Sci.* **31**, 1857 (1996).
15. H. Men, and D. H. Kim, *J. Mater. Res.* **18**, 1502 (2003).
16. I. W. Donald, and H. A. Davies, *J. Non-Cryst. Solids* **30**, 77 (1978).
17. E. S. Park, and D. H. Kim, *J. Metastable and Nanocrystalline Materials* **24-25**, 687 (2005).
18. E. S. Park, W. T. Kim, and D.H. Kim, *Metall. & Mater. Trans.* **32A**, 200 (2001).
19. <http://mathworld.wolfram.com/RegressionCoefficient.html>.
20. E. S. Park, and D. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 201912 (2005).