論 文

연속냉각 중 과냉 된 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 합금 용탕의 실시간 응고거동 관찰

김지훈†

In Situ Observation of Solidification Behavior in Undercooled $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ Alloy Melts during Linear Cooling

Ji-Hun Kim†

Abstract

In the undercooled melt of $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy, the solidification behavior including nucleation and growth of crystals at the micrometer level has been observed in-situ by use of a confocal scanning laser microscope combined with an infrared image furnace. The $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy specimens were cooled from the liquid state to glass transition temperature, 575 K, at various cooling late under a helium gas flow. According to the cooling rate, the morphologies of the solidification front are changed among various types, irregular jog like front, columnar dendritic front, cellular grain, star like shape jog and fine grain, etc. The velocities of the solid-liquid interface are measured to be 10^{-5}~10^{-8} m/s which are at least two orders higher than the theoretical crystal growth rates. Combining the morphologies observed in terms of cooling rates and their solidification behaviors, we conclude that phase separation takes place in the undercooled molten $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy. The continuous cooling transformation (CCT) diagram was constructed from solidification onset time at various linear cooling conditions with different rate. The CCT diagram suggests that the critical cooling rate for glassy solidification is about 1.5 K/s, which is in agreement with the previous calorimetric findings.
(Received September 19, 2003)

Keywords : Metallic glass, Undercooled solidification behavior, In-situ observation, Continuous cooling transformation (CCT) diagram.

1. 서 론

과냉 된 합금액상에서 일어나는 응고거동을 실시간 관찰하기 위해서는 몇 가지 극복해야 할 기술적 혹은 재료 물성적 제한 점들이 존재한다. 즉 액상과 성장하는 고상간의 계면형상의 구분을 위해 고온에서 발생하는 열복사의 효과 및 용탕표면의 산화를 적절히 제어해야 한다는 것이 그것이다. 실제 이러한 제약을 극복하고자 주사형 레이저 현미경(conforcal scanning laser microscope)을 이용하여 불활성가스분위기 하에서 Fe-C 합금용탕의 실시간 응고거동을 관찰함으로써, 그 가능성에 대해 보고 된 바가 있다[1].

고강도 고내식성 등의 우수한 물성에 힘입어 국내에서도 최근 활발한 연구활동이 집중되고 있는 벌크비정질합금(bulk metallic glass)의 경우[2], 과냉액상이 가지는 탁월한 열적 안정성에 기인하여, 기존의 결정질 합금에 비해 상대적으로 큰 과냉도 하에서 응고현상이 발생한다. 그러므로, 실험적으로 관찰 가능한 시간 및 온도 범위에서도 과냉도 혹은 냉각속도변화에 따른 응고거동에 대하여 실시간 관찰이 가능한 것으로 생각된다.

이러한 배경아래, 본 연구자는 우수한 비정질 형성

연세대학교 재료공학부 준결정재료연구단(Center for Noncrystalline Materials, School of Advanced Materials Engineering, Yonsei University)
†E-mail : kjhappy@yonsei.ac.kr

능을 가지는 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 합금용탕을 다양한 과냉도를 가지는 온도에서 등온 유지하여 이때의 응고거동을 주사형 레이저 현미경을 이용하여 실시간 관찰하여, 그 결과를 한 차례 보고한 바가 있다[3]. 과냉도가 증가함에 따라 응고형태가 facet계면, dendrite계면, 조대한 결정립 형태 및 미세한 등축정 결정립으로 변화함을 직접적으로 관찰함으로써, 과냉도에 따른 응고과정의 지배거동을 실험적으로 확인하였었다.

이러한 응고거동 관찰의 연장선에서, 일정한 과냉도가 아닌 실제의 일반적인 응고 조건인 냉각중의 응고조직변화를 고찰할 필요가 본 연구의 동기가 되었다.

본 논문에서는 냉각중의 응고거동을 주사형 레이저 현미경을 이용해 실시간 관찰을 수행하고, 냉각속도의 변화에 따른 응고계면 형태 및 미세조직의 변화를 조사함으로써, 어떠한 응고거동을 나타내는지를 고찰하였다. 또한 각 냉각속도에서 얻어진 응고시작온도와 시간으로부터 연속냉각변태선도(continuous cooling transformation-diagram)를 얻고, 응고계면 이동속도 및 냉각시간에 따른 결정립 밀도 변화를 각각 측정하여, 이들로부터 고전적 핵생성이론을 기초로 한 등온변태선도(time temperature transformation-diagram)도 얻고자 하였다. 이들을 통하여 얻어진 응고거동을 등온변태시의 관찰결과와 비교하고, 또한 본 합금의 비정질 형성능(glass forming ability)의 평가 가능성도 함께 고찰하였다.

2. 실험 방법

순금속 Pd, Cu, Ni(순도≥99.99%) 및 $Pd_{60}P_{40}$합금을 목표조성으로 혼합하여 정제된 아르곤분위기 하에서 아크용해하여 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 모합금을 제조하고, 벌크 비정질합금은 이 모합금을 진공 밀봉된 내경 10 mm 석영관내에서 용해한 후 용기와 함께 수냉하여 제작하였다. 관련 시료제작에 대한 상세사항은 참고문헌[4]에 잘 정리되어 있다.

관찰용 시편은 비정질상태의 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 합금을 약 19±2.0 mg이 되도록 절단 후 절단면을 경면 연마하였다. 시편의 가열과 냉각은 고순도 He 가스 분위기 중에서 주사형 레이저 현미경(1LM21, Lasertec. Co., 632.8 nm 진폭의 1.4 mW He-Ne 레이저광원 이용, 최대 배율 3500배에서 해상도 0.2 μm[3])에 장착된 PID 방식 온도조절형 적외선 image furnace 내에서 이루어

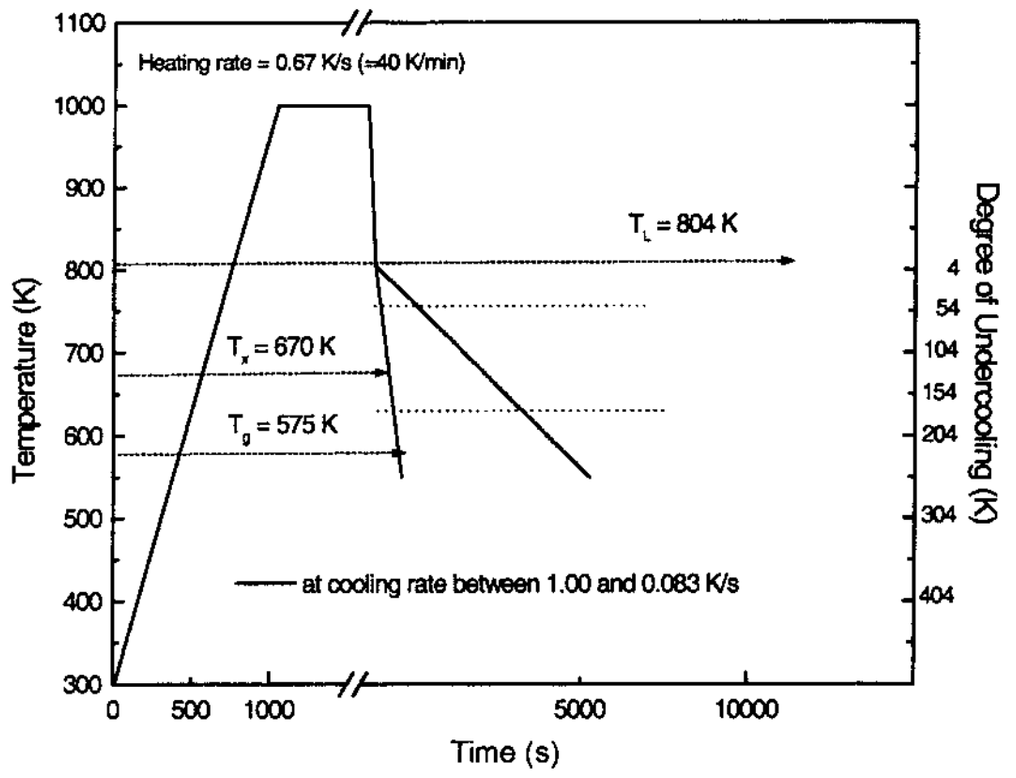

Fig. 1. Thermal history for the $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy specimen during in situ observation.

졌다. 시료는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 본 합금의 액상선 온도인 804 K 보다 약 200 K 이상까지 충분히 가열한 후, 일정시간(약 1000 sec) 유지하고, 다시 액상선 온도까지 급속히 냉각 후 최대 1.0 K/s에서 0.083 K/s 범위의 냉각속도로 본 합금의 유리천이온도 (T_g = 575 K)까지[4] 각각 냉각하면서 응고현상을 관찰하였다. 이때 표면에서 일어나는 응고현상을 주사형 레이저 현미경의 CCD(charged-coupled device) image sensor를 통해 30 frame/s의 속도로 실시간 얻었으며, 얻어진 영상을 CRT(cathode ray tube) 모니터로 확인하면서, 비디오기록기에 저장하였다.

각 냉각속도에서 응고된 시료의 표면 형상 및 미세조직은 광학현미경과 주사전자현미경(SEM, JXM-8621MX, Jeol Co.)을 통해 관찰하였으며, 각 응고상들의 조성분석을 위해 SEM에 연결 된WDS(wavelength-dispersive spectrometer)가 이용되었다. 또한 각 응고된 시료에 확인되는 다양한 결정상들은 micro-area X-ray 회절분석기(M18XHF22, MAC Sci. Co.; Cu Kα radiation)를 이용하여 분석 되었다.

비정질 형성능에 대한 평가를 위해서, 각 냉각속도에서 용탕표면에 초정상의 생성이 최초로 관찰되는 온도와 시간을 응고개시점으로 정하여, 연속냉각선도(CCT-diagram)를 얻었으며, 이로부터 비정질 형성을 위한 임계냉각속도를 도출하였다.

그리고, 응고계면 이동속도는 용탕표면에서 실시간 관찰된 응고계면 이동거리의 시간에 대한 접선기울기로부터 구해졌고, 핵생성속도는 μm크기 수준에서 각

시간별 관찰표면에서 나타나는 초정 결정상의 빈도(N_s)를 측정하고, 계산상의 간략화를 위하여 시료내부에서도 동일하게 결정이 분포하는 것으로 가정하여, 단위 체적당 결정수($N_v = N_s^{3/2}$)로 변환, 이를 시간에 대한 핵생성 수 밀도변화(dN_v/dt)로 나타내었다. 이들 두 실험적으로 결정된 수치들로부터 고전적 핵생성이론에 따른 일정 결정화 정도를 얻기 위한 임계시간(t)을 계산하였으며, 이들 시간과 온도의 궤적으로부터 등온 변태선도(TTT-diagram)를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 냉각속도에 따른 응고거동 및 미세조직

Fig. 2는 각 냉각 속도에서 실시간 관찰된 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 합금 용탕표면의 다양한 응고형태를 보여주고 있다. Figure와 함께 표시된 온도는 응고현상이 관찰된 온도 영역을 나타내고 있다. Fig. 2d에서 0.083 K/s의 냉각속도에서는 769 K에 이르러 용탕표면에 다수의 불규칙한 융기현상이 뚜렷이 관찰되기 시작하였으며, 이후 불

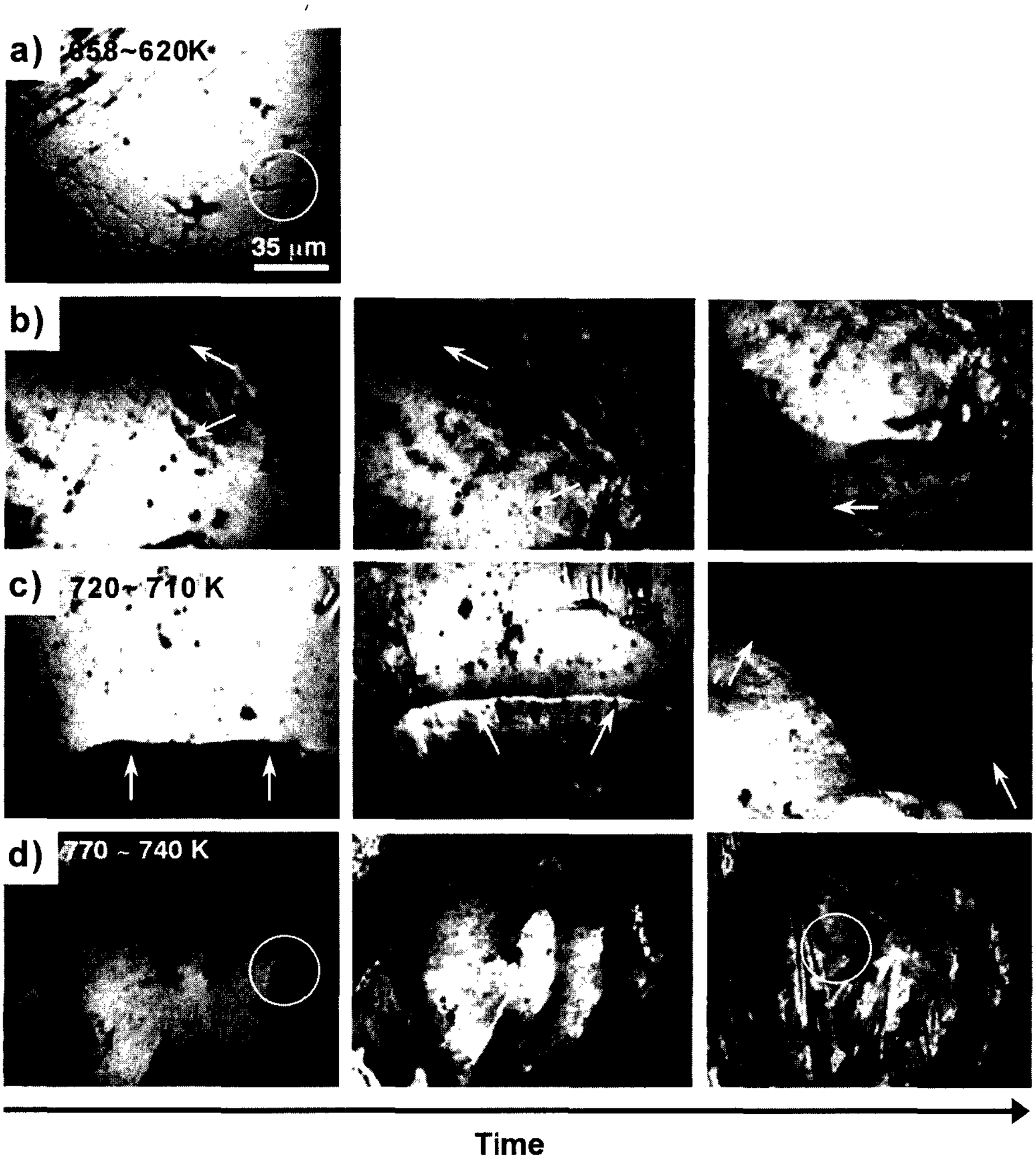

Fig. 2. Real-time solidification morphologies, taken from the surface of undercooled $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy melts during linear cooling at various cooling rates, obtained by using a confocal scanning laser microscope. The cooling rates were :(a) 0.75 K/s, (b) 0.5 K/s, (c) 0.33 K/s, (d) 0.083 K/s.

규칙한 형태의 계면 활주가 급속히 일어나면서 응고가 종료되었다. 다음으로 0.5 K/s 및 0.33 K/s로 냉각한 경우에는 720~700 K의 온도영역에서 응고현상이 관찰 되었는데, 초기에 일부 수지상정 형태의 응고계면이 나타나지만(Fig. 2b), 그 후 조대한 결정립의 성장이 뚜렷이 관찰되었다(Fig. 2b, 2c). 그러나, 냉각속도 0.75 K/s인 경우에는 658 K에서부터 시작 되어 약 620 K (과냉도 184 K)까지도 표면에 미세한 별 형태의 굴곡만이 관찰되었다. 이러한 분석결과를 냉각속도에 따른 응고시작온도와 응고계면 형태별로 정리하여 Table 1에 나타내었다.

응고 된 시료의 종단면에 나타난 미세조직을 Fig. 3에 각 냉각속도 별로 나타내었고, 이때 주요 응고상들의 WDS 성분분석 결과를 Table 2에 정리하여 나타내었다. Fig. 2에서 표면융기가 뚜렷이 관찰 되었던, 0.083 K/s의 냉각속도에서 응고 된 시료에서는 WDS를 통한 응고상의 조성분석결과 Pd-Cu-P원소로 구성 된 기지상 5 내에 Pd-Ni-P와 Pd-Cu원소로 구성된 전형적인 금속간화합물 형태의 facet한 결정립 3과 4가 전 분석시료에 균일하게 나타났다(Fig. 3d). 한편, 0.75 K/s의 냉각속도에서는 내부에 몇 개의 결정립 만이 비부식성 기지 위에 관찰되었고(Fig. 3a), 중간 냉각속도인 0.5 K/s와 0.33 K/s의 경우에는, 표면부근에서는 부채살 무늬를 그 내부에 가지는 조대한 결정립 1이, 시료내부에는 다수의 방사상 형태로 facet한 두 상이 공존하는 결정상들이 관찰되었다(Fig. 3b, 3c), 결정상 1의

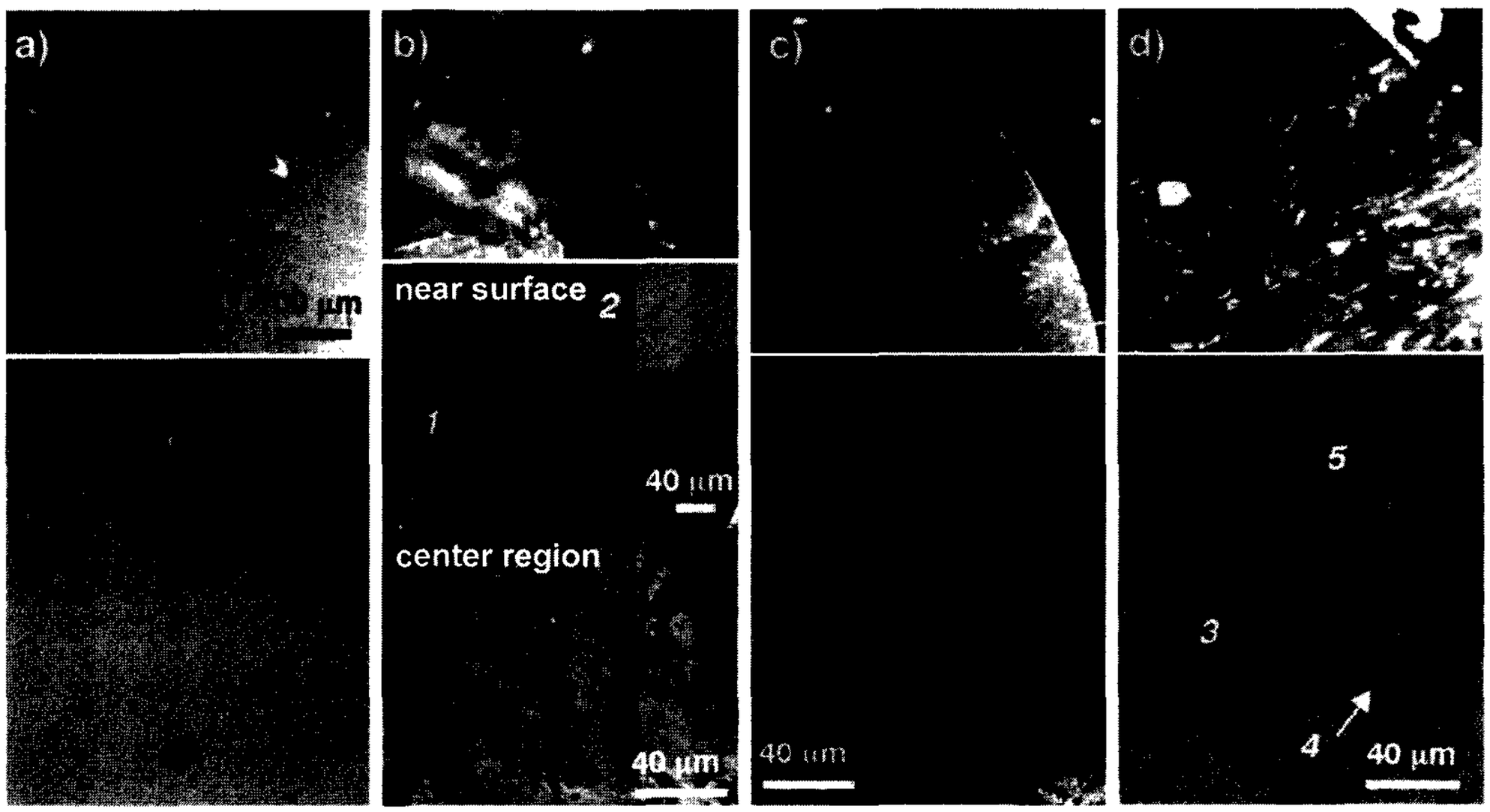

Fig. 3. Scanning electron and optical micrographs of cross-sections of the $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy samples solidified during linear cooling at various cooling rates. The cooling rates were :(a) 0.75 K/s, (b) 0.5 K/s, (c) 0.33 K/s, (d) 0.083 K/s.

Table 1. Morphology of solidification front on the surface of $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy melt during linear cooling.

Cooling rate[K/s]	Onset for solidification[K] (degree of under cooling)*	Morphology of solidification front	Remarks
1.0	688 (116)	Fine grain & star like shape jag	-
0.75	658 (146)	Small star like shape jag	Fig. 2a
0.5	710 (94)	Dendritic front & grain coarsening	Fig. 2b
0.33	720 (84)	Coarse cellular grain	Fig. 2c
0.167	741 (63), 725**	Jag & Irregular front	-
0.083	769 (35), 726**	Jag & Irregular front	Fig. 2d

* = 804 K- onset temperatures

** Onset temperature for formation of irregular front

Table 2. Measured composition of the solidified phase in the $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy.

Cooling rate [K/s]		Composition (at%)				Remarks
		Pd	Cu	Ni	P	
0.5	Phase 1	39.9	30.6	9.8	19.7	Fig. 3b
	Phase 2	39.8	30.8	9.9	19.5	
0.083	Phase 3	39.2	2.0	31.0	27.8	Fig. 3d
	Phase 4	20.7	78.5	0.3	0.5	
	Region 5	42.7	35.5	3.0	18.8	

WDS성분분석결과가 모합금의 조성과 같게 나타나므로, 조대한 결정상 1은 공정형 응고 된 복합상으로 추정된다.

이렇게 표면부와 내부의 결정상이 뚜렷이 구분되는 것은 냉각 시 시료내부에 온도차이가 발생하여 중심부에는 상대적으로 작은 과냉도하에서 표면부와는 달리 별도의 응고상의 생성을 유도하였기 때문으로 생각되며, 이는 Fig. 3b의 시료 중심부에 보이는 결정상이 0.083 K/s의 냉각속도로 냉각시킨 경우의 결정상 3 및 4와(Fig. 3d) 비슷한 형태와 색깔을 보이는 것이 그 증거이다.

Fig. 4의 X선 회절분석결과로부터 냉각속도에 따른 응고거동의 변화를 재확인 할 수 있다. 가장 냉각 속도가 느린 0.083 K/s로 냉각된 시료의 X선 분석결과에서, Cu_3Pd, Pd_2Ni_2P 결정상의 Bragg 회절 피이크가 분명히 나타나고(Fig. 4f), 이에 비하여 표면부근에서는 조대한 결정립이, 중심부에는 방사상형태로 공존하는 facet한 결정상이 관찰 된 0.5 K/s 및 0.33 K/s의 냉각속도로 응고된 시료의 X선 회절패턴에서는 Ni_3P및 $Pd_{15}P_2$의 회절피크가 우세하게 나타났다(Fig. 4c, 4d). 그리고 냉각속도 0.75 K/s과 1 K/s의 경우에는 전형적인 비정질의 특징인 halo형태의 회절패턴에 뚜렷한 결정상의 회절 피이크가 나타나지 않은 것으로 볼 때(Fig. 4a, 4b), Fig. 3a의 미세조직 상에서 비부식성 기지는 비정질상으로 판단되고, 최소한 0.75 K/s 이상의 냉각속도로 냉각 되었을 때 결정상의 생성억제가 일어 났음을 알 수 있다. X선 회절 분석에서 조사 된 결정상 Cu_3Pd, Pd_2Ni_2P, Ni_3P 및 $Pd_{15}P_2$ 등은 이미 보고 된 본 합금 용탕의 등온변태시의 결정상들과 일치하며[3], 이전의 Inoue 혹은 Lu의 연구결과와도 부합된 결과이다[5,6].

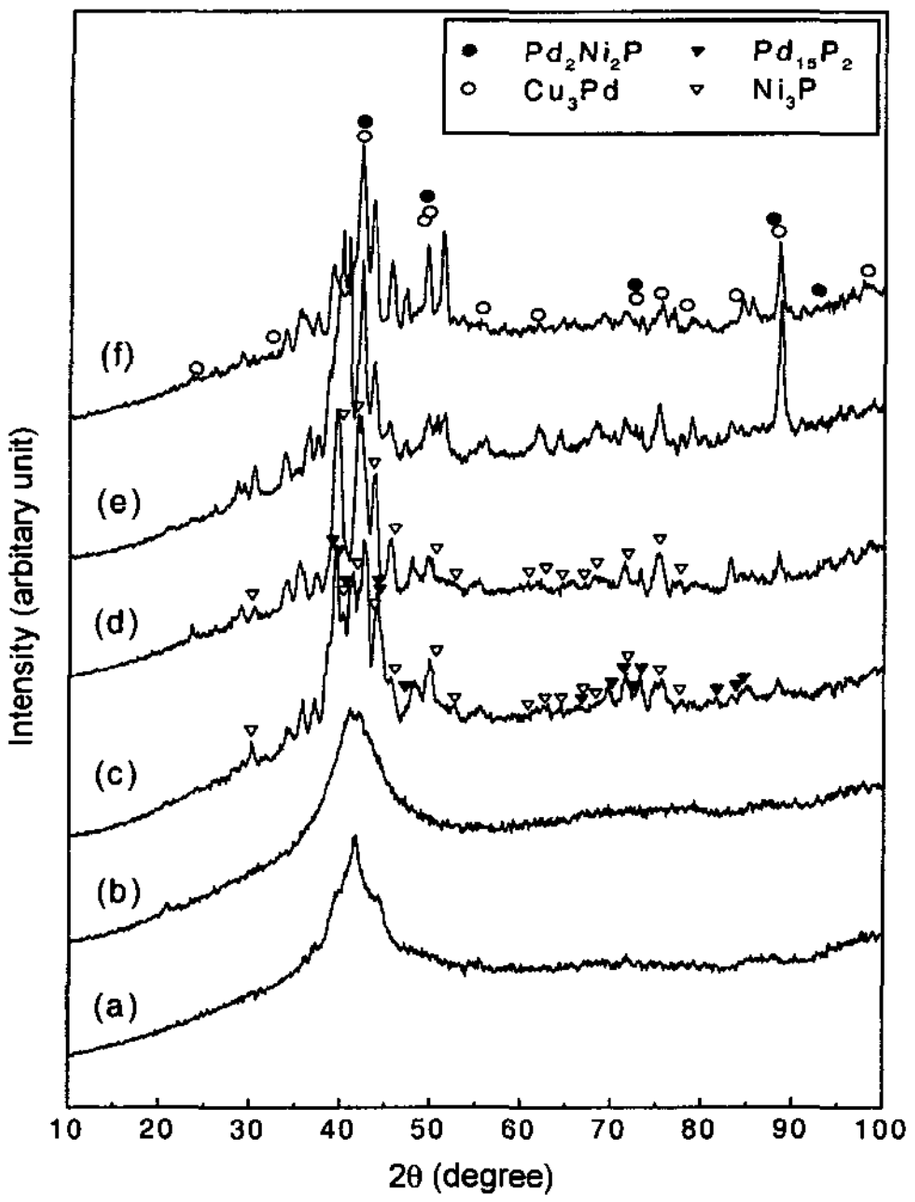

Fig. 4. X-ray diffraction patterns taken from the cross-sections of the $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy samples solidified during linear cooling at various cooling rates. The cooling rates were: (a) 1.0 K/s, (b) 0.75 K/s, (c) 0.5 K/s, (d) 0.33 K/s, (e) 0.167 K/s, (f) 0.083 K/s.

이상의 응고거동에 대한 관찰 결과를 요약해 보면, 상대적으로 느린 냉각 속도인 0.083 K/s에서는 약 35 K 의 과냉도에서 표면에 facet 한 표면융기 형태로 응고가 시작되었으며, 이때 주로 발생하는 결정상은 Cu_3Pd 및 Pd_2Ni_2P이었다. 그러나, 냉각 속도 0.5 K/s로 냉각된 경우에는 94 K의 과냉도 하에서 조대 결정립 형태의 응고가 시작되었으며, 이때에는 Cu_3Pd, Pd_2Ni_2P결정상은 상대적으로 억제되고, Ni_3P및 $Pd_{15}P_2$ 결정이 우세하게 나타나서, 예상 되었던 바와 같이 냉각속도의 크기에 따라 응고초기의 액상의 과냉도가 바뀌고, 이에 따라 우세한 결정상이 주된 응고상으로 결정됨을 확인 할 수 있었다. 그리고 이러한 결과는 Table 3에 나타내어진 과냉 액상의 등온변태시의 과냉도 변화에 따른 응고형상의 변화, 즉 과냉도 58 K까지, 125 K 까지, 그 이상에서 각각 facet 계면

Table 3. Conditions of isothermal annealing and morphologies of solidification front in undercooled $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy melts[3].

Isothermal annealing temperature Tiso (K)	Degree of undercooling (T = 804 - Tiso (K)	Morphology of solidification on surface
631	173	Fine spot
650	154	Fine equiaxed grain
679	125	Equiaxed grain
708	96	Cellular grain
717	87	Cellular grain
736	68	Columnar dendrite
741	63	Columnar dendrite
746	58	Faceted front + jag
756	48	Jag + faceted front
765	39	Jag

*Glass transition temperature, T_g, is 575 K and onset temperature for crystallization, T_x, is 670 K at a heating rate of 40 K/min.

및 표면 융기, 수지상형 및 결정립형 계면 그리고 미세 등축형 결정립 형태로 바뀌는 것과 부합하는 결과이다[3].

3.2 연속냉각선도와 비정질 형성능

Fig. 5는 식 (1)을 기본식으로 하여, 각 냉각속도에서 측정 된 응고시작온도 및 시간들로부터 최소자승법에 의해 기울기와 절편을 구하여 얻어진 연속냉각변태선도(CCT-diagram)를(곡선 1) 보여주고 있다[7].

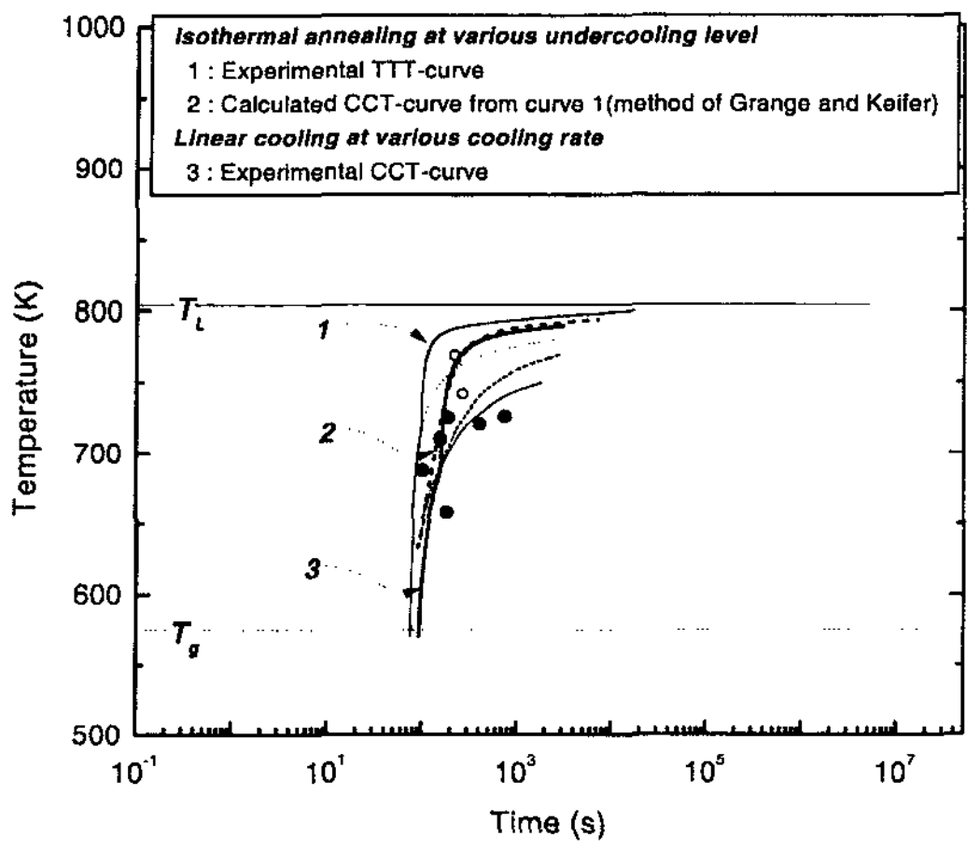

Fig. 5. CCT curve (curve 3) and TTT curve (curve 1)[3] for the $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy constructed by using equation 1, together with the onset for appearance of solid obtained from the in situ observation findings of solidification progress. CCT curve (curve 2)[3] had been constructed from the TTT curve (curve 1)[3] following the method of Grange and Keifer[9].

$$lnt = -ln\left(\frac{V_p A_v N_s^o \nu}{N}\right) + \frac{16\pi\sigma^3 f(\theta)}{3RT\Delta G_v^2} \quad (1)$$

등온조건에서 V_p의 체적을 가지는 용탕내에서 N개의 핵생성이 t시간 동안에 발생되는 것을 표현하면 식(2)와 같다.

$$I_{ss} V_p t = N \quad (2)$$

$$I_{ss} = A_v N_s^o \nu \exp\left(-\frac{\Delta G^* f(\theta)}{RT}\right), \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (3)$$

여기서, I_{ss}는 식 (3)으로 표현되는 정상상태 핵생성속도(steady-state nucleation rate)이며, 식 (2)에 정상상태 핵생성속도 I_{ss}를 식 (3)으로 치환하여 시간 t에 대하여 정리하면, 식 (1)을 얻을 수 있다.

식 (1)에서, A_v는 단위체적의 용탕내에 존재하는 핵생성자리(substrate)의 표면적, N_s^o는 핵생성자리의 단위면적당 원자수, ν는 고액계면에서의 원자이동 빈도, σ는 계면에너지, $f(\theta)$는 고상과 핵생성자리 사이의 wetting factor, ΔG_v는 단위체적당 고상 및 액상간의 Gibbs 자유에너지 차이로 여기서는 Hoffman에 의한 $\Delta G(T) = \Delta H_m \Delta T/T_m(T/T_m)$ 관계를 도입하였다[7]. 여기서 ΔH_m는 단위 체적당 응고잠열, T_m은 용융온도 이다.

실제로, Gillessen은 식 (1)을 이용하여, 일정한 냉각속도에서 일정 밀도의 불균일핵생성을 가진다는 가정하에서, 냉각시 얻은 응고개시점들로부터 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 합금의 연속냉각변태선도를 얻을 수 있음을 보여준 바

있다[7,8].

Fig. 5의 곡선 3이 각 냉각속도에서 구한 응고개시점으로부터 위와 같은 방법으로부터 구한 CCT-diagram이며, 이미 보고한 바 있는[3] 각 과냉도에서의 등온유지 실험을 통해 얻은 TTT-diagram(곡선 1)으로부터 Grange과 Keifer 법[9]을 이용해 얻은 CCT-diagram (곡선 2)과 비교해 보면, CCT-diagram 곡선 1과 곡선 3은 상당부분 일치하고 있음을 알 수 있다. 그리고 두 CCT-diagram에서 결정화억제 즉 비정질 생성을 위한 임계냉각속도($R_c = (T_m - T_n)/t_n$, 여기서 T_m은 용융점, T_n 및 t_n은 각각 nose 온도와 시간)를 구해보면, 곡선 1에서는 1.8 K/s이고, 곡선 3에서는 1.5 K/s로 유사한 결과를 보였고, 이들 구해진 임계냉각속도는 B_2O_3 플럭스 처리하지 않은 경우에, 열분석(calorimetric analysis)을 통하여 구해진 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 합금의 임계냉각속도 1.57 K/s와도 잘 일치하고 있다[10].

3.3 응고계면 이동속도와 결정수 밀도 변화에 따른 등온변태선도의 결정

Fig. 6에는 μm 크기수준에서 실험적으로 구한 결정

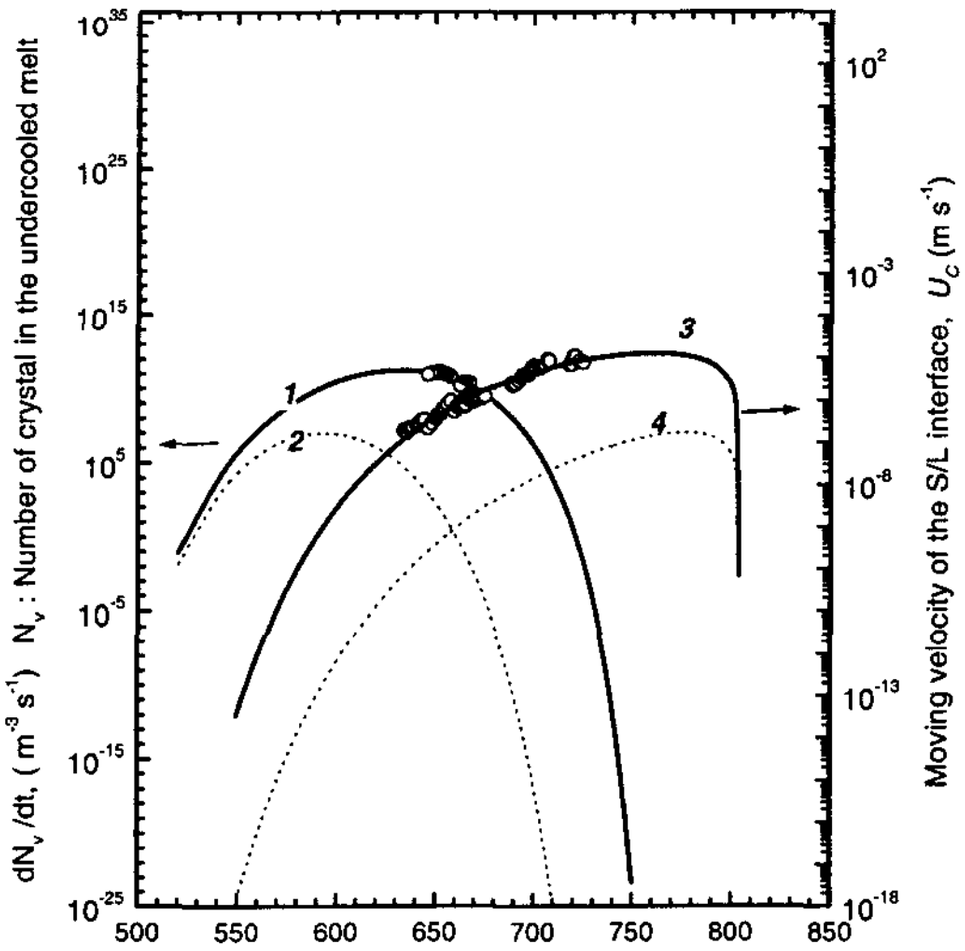

Fig. 6. Dependence of the number of crystal in the undercooled melts per unit time (curve 1), $I_n (= dN_v/dt)$, the experimental velocities of the solid-liquid interface (curve 3), uc, and on the temperature, together with the nucleation rates (curve 2) and crystal growth rates (curve 4) calculated on the basis of turnbull's approximation in classical nucleation and growth theories[7,11-13].

상 빈도의 시간변화에 따른 결정수밀도 변화(dN_v/dt)와 응고계면 이동길이의 시간에 따른 변화로부터 구해진 응고계면 이동속도를 온도에 대해서 각각 곡선 1과 3으로 표현하였다.

곡선 1을 온도에 대한 핵생성속도 관계식으로 나타내면, 식 (4)와 같고,

$$\frac{dN_v}{dt} \cong I_n = 2.44 \times 10^{19} \nu_{S-E} \exp\left(\frac{-0.414}{\Delta T_r^2 T_r^3}\right)$$
$$\nu_{S-E} = \frac{kT}{3\pi a_0^3 \eta} \quad (4)$$

여기서, ν_{S-E}는 점도(viscosity)와 확산계수간의 Stockes-Einstein 관계식을 통해 얻은 원자이동 주파수이고, 각 온도에서의 점도값은 Nishiyama에 의해 보고 된[10] 본 합금의 점성-온도관계식을 이용하였다. 두 식과 관련 있는 열역학적 인자 및 상수들은 참고문헌[10]의 수치를 사용하였으며, 별첨에 상기 두 식과 함께 나타내었다.

실험적으로 구해진 온도에 따른 결정수 밀도 변화 즉, 결정상 생성 속도(곡선 1)는 650~700 K 온도범위에서 6×10^{10}~1.4×10^{11} $m^{-3}s^{-1}$ 정도이고, 이 값들은 균일핵생성의 가정 하에서 구해진 곡선 2와 비교해 보면, 상대적으로 최대값이 고온측으로 이동 증가 되었음을 알 수 있다. 이러한 차이는 응고 시에 용탕표면에 잔존하던 산화물이나 개재불순물로부터 불균일핵생성이 활발히 일어났기 때문으로 생각된다.

다음으로 성장속도의 경우로, 성장속도계산을 위해서도 각 온도에서의 점성변화가 필요한데, 그 값도 별첨한 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 합금의 점성-온도관계식을 이용하였으며, Stockes-Einstein 식을 통해 원자확산계수를 얻었다. 이로 부터 Turnbull의 가정에 따른 성장 계면에서의 원자 확산에 기초를 둔 고전적 성장이론에 따라 구해진 결정성장 속도식인 식 (5)를 사용하였다[11-13].

$$u_c = \frac{fD_g}{a_0}\left[1 - exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)\right] \quad (5)$$

여기서, D_g는 성장을 위한 원자이동의 확산계수이고, a_0는 확산여기시의 평균원자반경, ΔG_m는 mole 자유에너지 변화, f는 성장계면에서 성장자리 분율로, $\Delta S_m = \Delta H_m/T_L < 2R$일 때, 낮은 앤트로피를 가지는 조밀충진된

결정구조를 가지는 rough interfaces로 가정하여 f = 1로 두었다. ΔH_m와 R은 각각 mole당 용융잠열과 이상기체상수이다. 그 외 식 (5)의 열역학적 인자들(thermodynamic parameters)도 참고문헌[10]에서 사용했던 수치를 이용하였으며, 별첨에 나타내었다.

측정된 응고계면 이동속도 값은 성장 계면에서의 원자 확산에 기초를 둔 고전적 성장이론에 따라 계산된 결정성장속도(곡선 4)에 비해 동일 온도에서 $10^{2\text{-}3}$배 정도 큰 1×10^{-8} - 5.1×10^{-6} m/s의 값을 보였다.

식 (6)은 곡선 4를 얻기 위해서 필요한 Stokes-Einstein식의 원자이동주파수($\nu_{S\text{-}E}$)와 실험적으로 측정한 응고계면 이동속도로부터 식 (5)를 통해 최적화하여 얻을 수 있는 원자이동주파수($\nu_{Fitting}$)간의 온도에 따른 상관관계를 나타낸다.

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_n U_c^3 t^4\right) \tag{6}$$

식 (6)의 상관관계는 온도에 대하여 Arrhenious식을 따르므로, 이는 열 활성화에 의한 인자가 존재하며, 이것은 원자이동 즉, 확산에 영향을 미치는 또 다른 항으로 생각할 수 있다. 본 실험에서 측정 된 응고시작 온도 범위인 최고 769 K에서 최하 658 K에서, 상관관계값은 각각 80에서 1042로 계산되었다.

이상의 계산된 성장속도와 측정된 응고계면 이동속도 사이의 차이는 식 (5)를 계산 시 사용된 인자들 즉 D_g, f 및 ΔG_m 등의 오류에 기인하는 것으로 생각된다. 알려진 바와 같이 간단한 계산을 위해서 Stokes-Einstein식에서 D_g를 $D = D_i = D_g$로 가정하였다. 여기서 D는 bulk diffusion coefficient이고, D_i는 핵과 기지사이의 계면을 가로지르는 원자이동 시 확산계수이다. 이미 Turnbull은 Fe-Ni 합금에서 D에 비해 D_g가 대략적으로 $10^{2\text{-}3}$배 정도 큰 값을 가진다고 지적하였었다[14]. 그러므로, 본 실험에서 측정 된 성장속도와의 차이는 기타 다른 인자들에도 오류가 존재하지만, 주로 확산계수 D_g의 과소평가에 기인한 것으로 보인다.

이상에서 구한 고액계면 이동속도(u_c)와 결정상 수 밀도변화(I_n)를 이용하여, 식 (7)을 통해 등온변태선도(TTT-diagram)를 계산하여, Fig. 7에 나타내었다.

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N^Q U_c^3 t^3\right) \tag{7}$$

여기서 x는 결정화 분율로서, 본 실험에서 관찰 가능

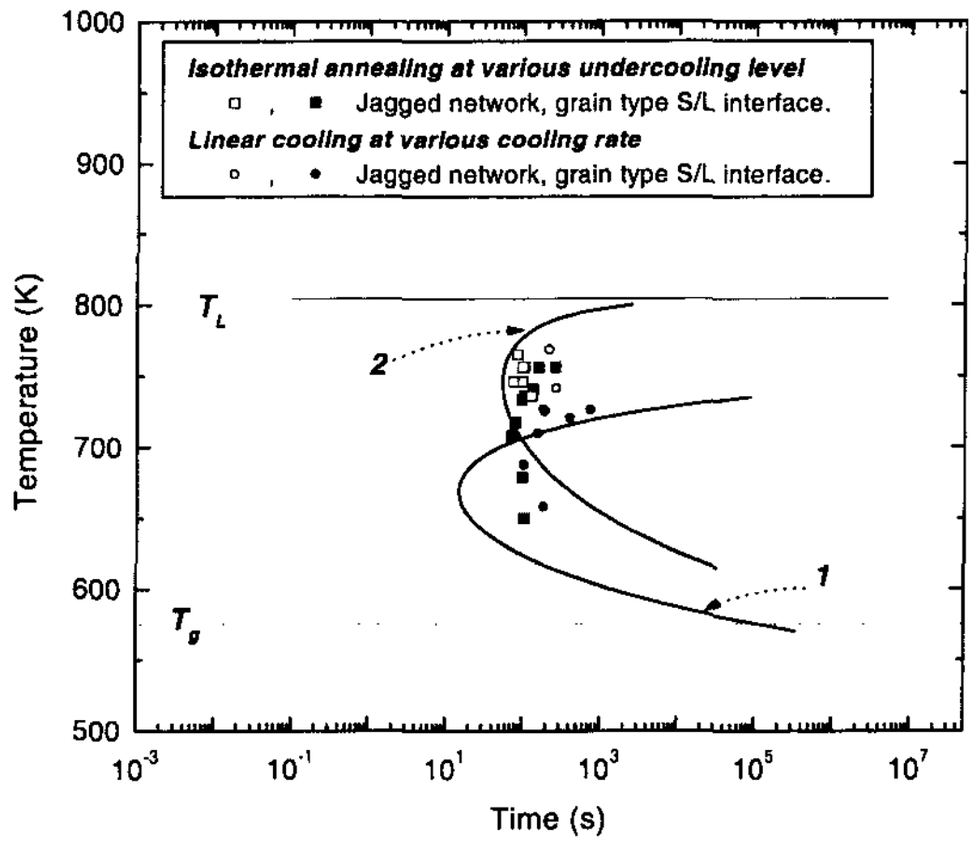

Fig. 7. Two TTT curves (curve 1 and 2) for the $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy constructed by using equation (6) and (7), respectively, together with the number density of crystal in the undercooled melts per unit time, $I_n(= dN_v/dt)$, the experimental velocities of the solid-liquid interface, u_c, obtained from the *in situ* observation findings of solidification progress.

한 최소값인 10^{-3}으로, 이 값은 전체 액상 중에 결정이 균일하게 생성 될 경우에, 일정한 관찰 면적(1400배 일 때, 5×10^{-8} m^2)에서 결정화를 확인 가능한 수준인, 수 μm 크기의 결정이 존재할 경우로 가정하여 얻은 값이다. 즉 10^{-3}의 결정화가 일어나는 시간 t를 얻었다.

이렇게 계산된 등온변태선도(곡선 1)는 등온응고 실험에서 관찰 된 응고개시점들과는 상당한 차이를 보임을 알 수 있다. 특히 Table 3에서 보이는 바와 같이 불규칙한 표면융기나 facet계면, 수지상정의 생성 등이 관찰 되었던 약 720 K 이상의 고온 영역에서는 엄청난 시간적인 차이를 보였다. 그 이하의 온도인 등온변태선도의 nose부분에서도 1 order 정도의 시간차이는 있었는데, 비교적 일치하는 온도영역인 720~650 K에서는 Table 1과 3에서 정리한 바와 같이 셀형 결정립 형태의 응고계면이 연속냉각 및 등온유지 시험[3] 모두에서 관찰 되었었다. 이렇게 셀형 결정립 형태로 응고가 일어난 경우에 응고계면 이동속도나, 결정생성의 관찰이 용이하기 때문에, Fig. 6에서 보이는 바와 같이 주로 이 온도영역에서 두 값을 측정한 것과도 연관성을 가지는 것으로 생각 된다. 그리고 핵생성 수 밀도 변화(dN_v/dt)의 결정과정에서 계산상의 간략화를 위하여 관찰표면에서 나타나는 초정 결정상의 빈도(N_s)를 시료내부에서도 동일하게 결정이 분포하는 것으로 가

정하여, 단위체적당 결정수($N_v = N_s^{3/2}$)로 환산한 부분도 실제 핵생성 사항과는 차이가 발생할 수 있는 요인으로 생각된다.

이러한 계산된 등온변태선도와 실험결과값의 온도영역에 따른 상이한 일치도는 각 온도구간에서 서로 다른 응고과정이 진행되었기 때문으로 생각되고, 이는 응고 된 시료의 미세조직상에 확인한 바와 같이 결정상의 종류가 응고초기 과냉도에 의존하여 뚜렷이 구분되었던 것으로부터 추정 할 수 있다.

그래서, 약 720 K 이상의 고온측의 경우에 용탕내의 불균일핵이 일정 수 존재한 경우로 가정하여, 식 (8)에 따라 등온변태선도를 얻었다.

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N^{Q} U_c^3 t^3\right) \tag{8}$$

식 (8)의 N^Q는 단위 체적의 과냉 된 용탕내에 존재하는 결정핵의 갯수로, 고온측의 등온유지 실험에서의 응고개시점들에 접근시켜보면, N^Q가 약 $10^7\,m^{-3}$일 때가 곡선 2의 경우이다.

이 N^Q 값은 본 실험에서 수 μm 크기의 결정 1개를 관찰 가능한 수준인 결정의 밀도인 $10\times10\,m^{-3}$ (1400배 일 때 관찰면적 $5\times10^{-8}\,m^2$에서)에 비해 10^3 정도 작은 값으로, 식 (8)에서 동일한 결정화율을 얻기 위한 시간 t 즉, 응고시작시간의 입장에서는 1 order의 차이를 보이는 것으로 환산된다.

비록 관찰측정값으로부터 핵생성속도나 결정성장 속도를 구하였다고 할 지라도, 넓은 온도범위에서 일어나는 다양한 응고 형태 및 생성 결정상들의 속도론적 거동을 고전전 결정성장 및 핵생성이론의 기초 위에서 모두 표현하기에는 다소 무리가 따르므로, 결정의 생성 및 성장에 대한 계산을 위해서 필요한 적절한 모델 및 관련 각종 물성인자 값들의 선정에 있을 수 있는 오류가 존재 할 것이다. 그리고 이와 함께 측정오차의 존재가능성 등도 고려해 본다면, 이러한 차이는 응고거동의 실시간 관찰을 통해 얻을 수 있는 등온변태선도의 시간적 신뢰도 수준으로 판단된다.

4. 결 론

냉각중의 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 합금의 응고거동을 주사형 레이저 현미경을 이용해 실시간 관찰을 수행하고, 냉각속도의 변화에 따른 응고계면 형태 및 미세조직의 변화를 조사하고, 또한 각 냉각속도에서 얻어진 응고시작온도와 시간으로부터 연속냉각변태선도(continuous cooling transformation diagram)를 얻었다. 관찰을 통해 측정된 응고계면 이동속도 및 결정립수 밀도변화로부터 등온변태선도(time temperature transformation-diagram)를 얻었고, 이들을 통하여 본 합금의 비정질 형성능(glass forming ability)의 평가 가능성도 함께 고찰하였다.

그 결과를 요약하면 아래와 같다.

1) 냉각속도에 따라, 응고개시 과냉도가 변화하였으며, 이에 따라 응고계면의 형상도 facet한 표면융기에 이어 불규칙한 계면형태, 조대 결정립계면 및 미세결정립과 미세한 별형 융기 등으로 변화하였다.

2) 상대적으로 냉각속도가 작아서 작은 과냉도를 가진 경우에는 Cu_3Pd, Pd_2Ni_2P 결정상이 우세하였고, 냉각속도가 증가하여 과냉도가 커질수록 Ni_3P및 $Pd_{15}P_2$ 상이 증가하였고, 과냉도가 110 K 이상에서 응고가 일어날 경우에는 결정상이 상당히 억제되고 비정질상의 생성을 확인 할 수 있었다.

3) 연속냉각시 응고거동은 응고시작온도에 상응하는 과냉도에서 등온유지시의 응고형태와 유사한 결과를 보였고, 이것은 응고시의 과냉도가 응고상을 결정하는 주요 인자임을 확인시켜주는 결과이다.

4) 각 냉각속도에서 얻어진 응고개시온도와 시간들의 궤적으로부터 구해진 연속냉각선도를 얻었으며, 이로부터 구한 임계냉각속도는 1.5 K/s로 보고된 본 합금의 열분석 결과로부터 구한 임계냉각속도와 잘 일치하는 결과이다.

5) 실험적으로 측정한 응고계면 이동속도는 1×10^{-8}~5.1×10^{-6} m/s로 이론적인 결정성장 속도에 비해 $10^{2\text{-}3}$ 배 정도 큰 값이고, 각 시간에서 연속적으로 측정한 결정수 밀도변화도는 6×10^{10}~$1.4\times10^{11}\,m^{-3}s^{-1}$로써 계산한 균일핵생성속도와는 상당한 차이를 보였다.

6) 측정된 응고계면 이동속도와 결정상 밀도 변화로부터 등온변태선도를 구할 수 있었으며, 이는, 실험적으로 구한 등온변태시의 응고개시점들과 일부분 일치하였으나, 불규칙한 응고형태를 보였던 60 K 이하의 작은 과냉도에서는 큰 차이를 확인 할 수 있었다.

후 기

본 연구는 일본과학기술사업단 창조과학기술진흥사

업(ERATO)의 지원에 의하여 이루어졌음을 밝혀둡니다.

별 첨

$$D_g = a_0^2 v = \frac{kT}{3\pi a_0 \eta} \quad \text{(A1)}$$

$$\eta = 9.34 \times 10^{-3}\left[\frac{4135}{(T-447)}\right] \quad \text{(A2)}$$

D_g는 성장과정에서 원자이동의 확산계수이고, 여기서, k와 η는 각각 Boltzmann 상수와 점도(viscosity)이다.

a_0는 확산여기를 위한 평균 원자반경(mean atomic or ionic diameter): 2.55×10^{-10} m

식 (A2)는 과냉된 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 합금용탕의 점도 η의 온도 의존성으로, 이 관계식은 Fulcher 식을 따르고, T_g에서 $\eta = 10^{12}$ Pa·s, T_m에서 $\eta = 10^3$ Pa·s 라는 가정하에서, thermal-mechanical analyzer (TMA)를 이용한 실험결과로부터 얻어졌다[10,13,15].

ΔG_m는 mole 자유에너지 변화: $\Delta H_m(T_L - T)/T_L$

ΔH_m는 용융잠열: 4840 J/mol

T_L는 용융온도: 804 K

f는 성장이 일어나는 계면에서의 성장자리의 분율: 1

참 고 문 헌

[1] H. Chikama, H. Shibata, T. Emi, and M. Suzuki : Mater. Trans. JIM, "In-situ real time observation of planer to cellular and cellular to dendrite transformation of crystals growing in Fe-C alloy melts", 37(4) (1996) 620-626.

[2] A. Inoue : Acta Mater., "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", 48(1) (2000) 279-306.

[3] J. -H. Kim, S. -G. Kim and A. Inoue, Acta Mater. : "In situ observation of solidification behavior in undercooled Pd-Cu-Ni-P alloy by using a confocal scanning laser microscope", 49 (2001) 615-622.

[4] N. Nishiyama and A. Inoue : Mater. Trans. JIM, "Flux treated Pd-Cu-Ni-P amorphous alloy having low critical cooling rate", 38 (1997) 464-472.

[5] A. Inoue and N. Nishiyama : Mater. Sci. Eng., "Extremely low critical cooling rates of new Pd-Cu-P base amorphous alloys", A226-228 (1997) 401-405.

[6] I. R. Lu, G. Wilde, G. P. Grler, and R. Willnecker : "Thermodynamic properties of Pd-based glass-forming alloys", J. Non-Cryst. Solids, 250-252 (1999) 577-581.

[7] D. M. Herlach : Mat. Sci. & Eng., "Non-equilibrium solidification of undercooled metallic metls", R12 (1994) 177-272.

[8] F. Gillessen and Ph. D. Thesis : Ruhr-University Bochum, Germany, 1989.

[9] R. A. Grange and J. M. Keifer : Trans. Am. Soc. Metals, 29 (1941) 85.

[10] N. Nishiyama and A. Inoue, Acta Mater. : "Supercooling investigation and critical cooling rate for glass formation in Pd-Cu-Ni-P", 47(5) (1999) 1487-1495.

[11] D. R. Uhlmann and J. Non-Cryst. Solids : "A kinetic treatment of glass formation", 7 (1972) 337-348.

[12] H. A. Davies : Phys. Chem. Glasses, "The formation of metallic glasses", 17(5) (1976) 159-173.

[13] A. Peker, Ph. D. Thesis : "Formation and characterization of bulk metallic glasses", California Inst. of Tech., 1994.

[14] D. Turnbull : Trans. Metall. Soc. AIME, 221 (1961) 422.

[15] G. S. Fulcher : J. Am. Ceram. Soc., 6 (1925) 339.