

밀도함수 이론법을 이용한 마그네슘 합금의 재료특성 예측에 관한 연구

백민숙 · 원대희* · 김병일†

순천대학교 재료금속 공학 전공

*순천대학교 산학협력 중심대학 육성사업단

A Study on the Prediction of the Material Properties of Magnesium Alloys Using Density Functional Theory Method

Min sook Baek, Dae hee Won* and Byung Il Kim†

Sunchon National University, Suncheon, 540-742, Korea, *Fostering Project Corps of Industrial-Academic Cooperation Centered University, Suncheon National University, Suncheon, 540-742, Korea

(2007년 10월 23일 접수 : 2007년 11월 23일 채택)

Abstract The total energy and strength of Mg alloy doped with Al, Ca and Zn, were calculated using the density functional theory. The calculations was performed by two programs; the discrete variational $X\alpha$ (DV- $X\alpha$) method, which is a sort of molecular orbital full potential method; Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP), which is a sort of pseudo potential method. The fundamental mixed orbital structure in each energy level near the Fermi level was investigated with simple model using DV- $X\alpha$. The optimized crystal structures calculated by VASP were compared to the measured structure. The density of state and the energy levels of dopant elements was discussed in association with properties. When the lattice parameter obtained from this study was compared, it was slightly different from the theoretical value but it was similar to Mk, and we obtained the reliability of data. A parameter Mk obtained by the DV- $X\alpha$ method was proportional to electronegativity and inversely proportional to ionic radii. We can predict the mechanical properties because ΔMk is proportional to hardness.

Key words Mg alloy, Electronic state, Density functional theory (DFT), DV- $X\alpha$ method.

1. 서 론

마그네슘 합금은 밀도가 1.8g/cm^2 정도로서 현재까지 개발된 경량소재 중에서 최경량의 재료이다.¹⁾ 또한 비강도와 주조성이 우수하고, 진동 및 전자파 등에 대한 감쇠능이 높으며 전기 및 열전도도가 좋다. 최근 에너지 절약 및 환경보호의 차원에서 경량소재에 대한 요구가 급증함에 따라 마그네슘 합금의 사용량과 그 범위가 해마다 증가하고 있다.²⁾

하지만 마그네슘 합금은 대부분 HCP구조 이므로 알루미늄 합금이나 철 합금에 비해 변형이 어려운 단점을 가지고 있어 주로 다이캐스팅(die casting)을 위주로 하는 주조 공정에 집중 되어 있어 가공, 균열 등에 의한 결함 생성에 의해 불량률이 높고 두께나 크기에 제약이 많다. 따라서 이를 보완하기 위해 마그네슘 합금의 성형성을 개선하여 압연, 압출 및 단조 등의 공정에 잘 적용되는 가공용 마그네슘 합금 개발이 필수적이다.³⁾

지금까지 개발된 모든 합금은 주로 새로운 합금원소들을 직접 첨가하여 개발되어 왔으며, 앞으로도 그렇게 행해질 것이다. 하지만 이러한 방법은 막대한 에너지와 자원의 낭비가 있기 때문에 현대 사회에서는 이러한 문제점을 보완하기 위하여 이론적으로 계산하는 방법이 연구 되어왔다.

마그네슘의 전기적인 구조들은 분자 오비탈 method 그리고 s 오비탈 에너지 레벨과 Mk를 측정하여 그에 상응하는 마그네슘이 이론적으로 결정되었다.⁴⁾ 이 가정에 따르면 다양한 성분이 함유된 마그네슘 합금의 기계적 성질을 위한 물리적 측정이 가능할 것으로 판단된다.

따라서, 본 연구에서는 구조최적화를 통한 Al, Ca, Zn 원소를 포함하는 마그네슘 합금의 s오비탈 에너지 레벨 값을 측정하고 기계적 성질 계산을 위해 3원계 합금의 제1원리를 사용하였으며, 계산된 마그네슘 합금의 값과 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 합금개발을 위해 이용한 이론 계산은 2

†Corresponding author
E-Mail : kbi@sunchon.ac.kr (B. I. Kim)

개의 프로그램을 사용하였다. 구조최적화에 이용한 Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP)는 범밀도함수 이론 가진 위 평면 파동 방법에 기초하며,⁵⁻⁷⁾ General gradient approximation(GGA) 교환상관 함수를 사용하였다.

구조의 계산을 위해서 Hexagonal 유형의 결정 구조를 사용하였으며, (1/3, 2/3, 1/4)에 위치하고 있는 마그네슘 원자 대신에 Al, Ca, Zn 원자로 교체하여 계산하였다. 총 에너지 계산을 위한 격자 상수는 $a=3.203 \text{ \AA}$, $c=5.199 \text{ \AA}$ 을 사용하였다.⁴⁾

또한 VASP에 의해 계산된 최적화된 결정구조를 이미 보고된 구조와 비교 하였으며 합금 설계를 위해 Discret Variation $X\alpha(DV-X_\alpha)$ 법을 이용하였다.⁸⁾

Fermi 레벨 근처의 각 에너지 준위에서의 기본적인 혼합 구조는 DV- X_α 법을 사용하여 간단한 모델을 조사하였다. DV- X_α cluster법은 Hartree-Fock-Slater 근사를 가정한 분자궤도 계산방법이다. 분자들 사이의 교환-상관도인 V_{xc} 는 Slater의 X_α 포텐셜을 사용하여 식(1)과 같이 나타낸다.⁹⁾

$$v_{xc} = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (1)$$

여기에서 $\rho(r)$ 은 위치 r 에서의 전자밀도, 매개변수 α 는 0.7로 고정되어 있으며, self-consistent 전하 근사치를 이용하였다. 해밀토니안 행렬 요소들과 중첩적분은 임의의 표본 추출법으로 계산하였고 분자궤도는 수리적으로 생성된 원자궤도의 선형결합(LCAO)을 통해 구축되며 마그네슘에 대한 사용된 원자 오비탈은 1s-3d이고 합금원소 M에 대한 것들은 1s-np이거나, 1s-nd이다.

Fig. 1은 금속과 합금의 전자구조를 계산하는데 사용

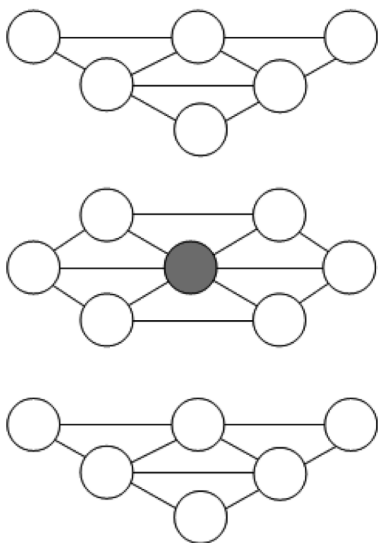


Fig. 1. Cluster model employed in the calculation, M-Mg18 cluster for h.c.p.

되는 전형적인 클러스터 모델을 나타낸다. 결정구조에 따라 적합한 클러스터 모델을 선택하여 계산에 이용하였다. Mg는 HCP 결정구조를 갖는 원소로 M(중심원자)를 중심으로 제 1근접원자에서 제 3 근접원자를 고려하여 계산하기 위해 M-Mg18 cluster model을 선택하였고 D3h의 대칭성을 이용하여 계산 하였다.

3. 결과 및 고찰

순수 마그네슘 레벨 구조와 마그네슘합금 레벨구조의 결과들은 3s와 3p 오비탈로부터 발생하며 그것들은 s-p 밴드를 형성한다. 주 요소는 p와 d 오비탈에 있을 지라도 이 레벨의 에너지는 합금 원소 내에서 변한다. 마그네슘 안의 합금원소(M)에 의존하는 현저한 s-성분 레벨인 것을 고려하고, 간단히 이 레벨은 M-s 레벨이라 부른다. 그러나 s 성분의 비율은 각 M-s 레벨에서 합금원소와 함께 다양하게 나타나기 때문에 평균 M-s레벨은 M-s레벨 주위에 존재하는 4개의 a_1' 레벨의 가중 평균을 구함으로써 측정했다. 이 방법에서 측정될 에너지 레벨을 Mk 라고 한다.⁴⁾

순수 마그네슘 레벨 구조와 마그네슘합금 레벨구조의 결과들을 Fig. 2 에 나타낸다. 그림에서 보듯 중심원자에 다른 원자가 들어감에 따라 Fermi 에너지의 위치가 달라지며 Mg-ns 가전대의 위치 또한 달라진다. 그리고 비점유 궤도(반결합)의 가전자대는 2~8 eV인 곳에 주로 보여진다. Pure Mg에서 결합성분을 보면 $18a_1'$ level은

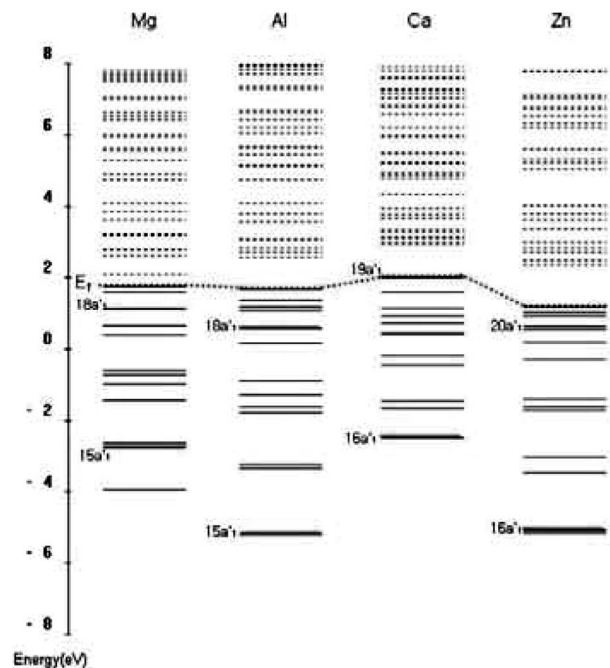


Fig. 2. Energy level structures of pure Mg and Mg alloy.

11.22 3s, 0.17 3d 로 구성되어있다. 반결합 23a₁ level 은 12.75 3s, 0.66 3d 로 구성되어 있다. 마그네슘 안의 합금원소 M에 의존하는 현저한 s-성분 레벨이 고려 되었고, M원소에 직접적으로 영향을 미치는 점유궤도만을 고려 하였다. Mg-Al 같은 경우 15a₁ level이 31.77 3s 로 구성되어 가장 많은 s 분율을 구성하고 있었고, Mg-Ca는 19a₁ level이 22.55 4s, Mg-Zn은 17a₁ level 이 24.78 4s로 각각 구성되어 있다. 앞에서도 말했듯이 s 궤도에서의 분율은 여러 레벨에 걸쳐 작은 레벨을 가지고 있어, 가장 많은 s 분율을 가지는 레벨을 중심으로 주위에 있는 레벨의 가중 평균을 구하였다. 이렇게 구한 값을 이용하여 마그네슘 합금에 대한 Mk 값을 구하였다.

Table 1. 는 Mk값과 Ninomiya⁴⁾등이 구한 Mk값을 비교한 것이다. 두 값 모두 이론적으로 계산하여 산출 해 낸 값이지만, VASP를 통해 격자의 구조최적화를 실행한 후 이론계산을 행한 결과 특이한 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 구조최적화를 통해 lattice parameter의 변화에 의한 것으로 판단되어진다.

Table 2. 는 각 원소를 1 mol% 첨가 했을 때 합금 격자 구조 변화를 실험적으로 계산된 값과 VASP를 통해 이론적으로 계산되어진 값을 나타낸 것으로, 약간의 차이는 있으나 Mk값과 비교해 볼 때 같은 경향성을 보여 이론계산의 신뢰성을 확보 할 수 있었다.

Fig. 3 는 이미 보고된 이론값과 실제 이론값의 차이를 비교하여 나타낸 그림이다. 각각의 원소들을 보면, Al 과 Zn는 Mk값이 커졌지만 격자는 작아지는 값을 보였다. 하지만 Al과 Zn과는 달리 Ca는 Mk값은 작아졌지만 격자의 값은 커지는 반대의 경향을 보였다. 이는 Mk와 격자는 더 근본적으로 생각할 때, 원소의 이온반경의 차이와 각 원소들이 보유하고 있는 전기음성도와 관련이 깊은 것으로 판단되어져, Mk값과 이온반경 또는 전기음성도와 비교해 보았다.

전기음성도의 자료는 A. L.Allred¹⁰⁾와, 이온반경의 자료는 R. D. Shannon¹¹⁾에 의해 정리된 값들을 사용하였

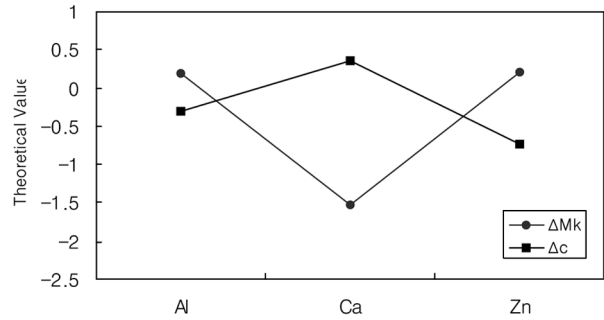


Fig. 3. Comparison of Mk value and lattice parameter by VASP method.

다. 전기음성도의 값과 Mk값은 대체적으로 비례적인 경향을 보이는 반면에 원소의 이온 반경값과 Mk값은 반 비례하는 경향을 보인다. Fig 4.(a)와 (b)은 Mk값과의 관계를 보여준다. 전기음성도의 경우는 Mk값에 그다지 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단되어 지고, Mk값이 다른 원자에 영향을 주는 것을 값으로 표현한 것 이기 때문에 이론적으로 이온반경은 작을수록 Mk값이 커지는 경향을 보여야 하므로 이론과 계산값이 일치하게 되어 이온반경이 Mk값에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 하지만 이렇게 구한 Mk와 전기음성도, 이온반경의 관계는 원소 하나하나에 영향을 미치는 것이므로 이론적인 마그네슘의 합금화를 통해 좀 더 큰 개념으로 생각할 필요성이 있다.

R. Ninomiya⁴⁾등은 고체 내에서 원자 사이에 화학적 결합 성질을 잘 제시해 주기 때문에 전기 음성도와 원자 반경이 Vickers 경도와 관련이 있다고 보고 했다.

합금에 대한 전기 음성도(Φ)와 원자 반경(R)의 평균차이 값은 구성적 평균을 구함으로써 정의 된다. $\Delta\Phi$ 와 ΔR 은 다음과 같이 나타낸다.

$$\Delta\Phi = \sum X_i |\Phi_i - \Phi_{Mg}| \quad (2)$$

Table 1. List of Mk values with alloying element.

Alloying element	Mk (eV)	Mk (eV)*
Al	3.613	3.8086
Ca	4.608	3.0778
Zn	2.727	2.9295

* Theoretical results with VASP.

Table 2. Lattice parameter of hcp Mg alloy.

Alloying element	Lattice Parameter (A)	c/a	Lattice Parameter (A)*	c/a
MgAl	3.1989, 5.1936	1.6236	3.0307, 4.8882	1.6129
MgCa	3.2039, 5.2017	1.6237	3.7110, 5.5554	1.4970
MgZn	3.1979, 5.1920	1.6236	3.1107, 4.4641	1.4351

*Theoretical results with VASP.

Table 3. List of *Mk* values, Electronegativity and Ionic Radii with alloying element.^{10,11)}

Alloying element	Electronegativity*	Ionic Radii**	<i>Mk</i> (eV)
Mg	1.31	0.66	4.2083
Al	1.61	0.675	3.8086
Ca	1.00	1.14	3.0778
Zn	1.65	0.88	2.9295

* A. L. Allred. J. Inorg. Nucl. Chem, ** R.D. Shannon. Acta Crystallogr.

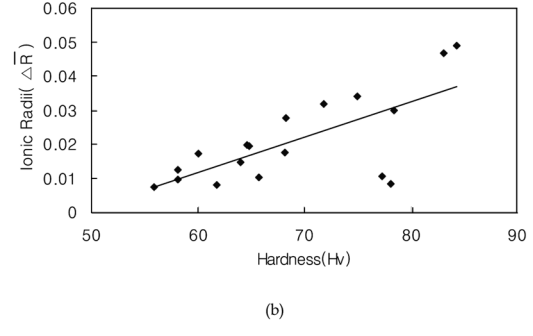
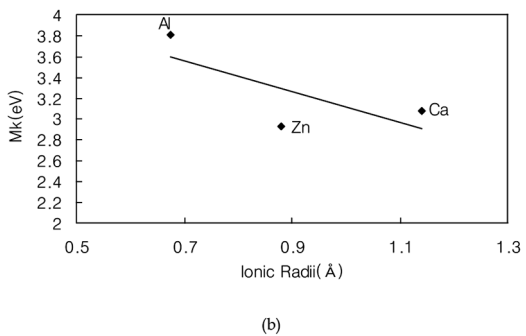
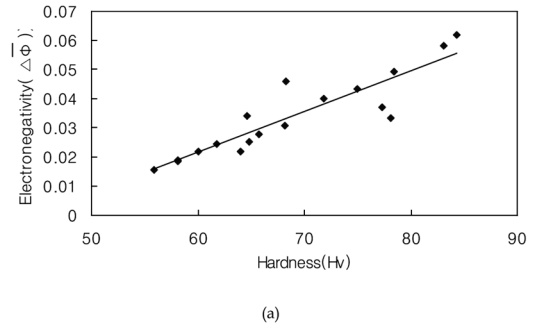
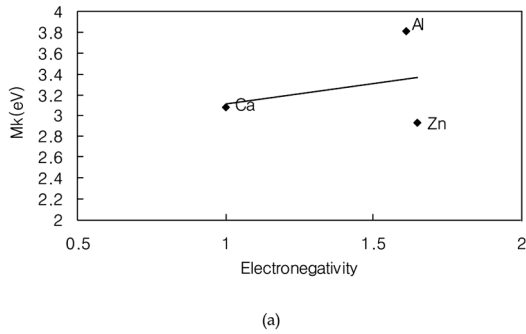


Fig. 4. Relationship between electronegativity and *Mk*(eV) in Al, Ca and Zn. (a) Correlation to the *Mk* with electronegativity. (b) Correlation to the *Mk* with radii.

Fig. 5. Relationship between hardness and electronegativity in Mg alloys. (a) Correlation to the hardness with $\Delta\Phi$ for the Mg alloys. (b) Correlation to the hardness with ΔR for the Mg alloys.

$$\overline{\Delta R} = \sum X_i |R_i - R_{Mg}| \quad (3)$$

X_i 는 합금에서 i 성분의 몰분율이다. Φ_i 과 R_i 는 i 성분 각각의 전기음성도와 원자반경이며, 합계는 성분에 의해 연장된다.

원자반경 차이 $|R_i - R_{Mg}|$ 는 마그네슘 내 합금원소 i 주위에 국부적 격자 변형의 크기를 나타내는 표시이다. 그러므로 $\overline{\Delta R}$ 은 합금에서 격자 변형의 전반에 걸친 평균값을 의미한다. 반면에 전기음성도의 차이 $|\Phi_i - \Phi_{Mg}|$ 는 i 원자와 둘러싸인 마그네슘 원자 사이에 전이된 전하의 양을 보여주는 것이다. 따라서 $\Delta\Phi$ 는 합금에서 합금원소와 마그네슘 원자 사이에 전이된 전하의 전반에 걸친 평균값을 의미한다. 그러한 전하전이는 마그네슘 내에 원자들 사이에 화학적 결합세기를 변화하게 할 것이다.⁴⁾

마그네슘 합금에 대한 측정된 표준 경도 자료는 Mitsui Mining & Smelting Co. Ltd에 의해 제시 되었으며 그

중 AZCa합금만을 도출해 냈다. 사용된 모든 자료는 상온에서 측정된 것이며 Table 4.에 나타낸다.

Fig. 5에서 제시된 $\Delta\Phi$ 대한 항목이 비록 데이터가 어느 정도 흩어져 있더라도 경도는 $\Delta\Phi$ 와 ΔR 가 증가할수록 증가한다는 것을 이 수치로부터 알 수 있다.

Fig. 6는 마그네슘 합금에 대한 경도와 $\overline{\Delta Mk}$ 와의 관계를 알아 보기 위해 나타낸 것이다.

$$\overline{\Delta Mk} = \sum_{i=1}^n X_i (Mk)_i \quad (4)$$

식(4)는 각 합금에 대한 평균 *Mk*의 계산식이며, X_i 는 합금에서 i 성분의 몰분율이다. 예상했던 바와 같이 $\overline{\Delta Mk}$ 의 값이 커지면 경도의 값도 커지는 경향을 보인다. 이로써 $\overline{\Delta Mk}$ 의 값으로 합금의 어느 정도 기계적 성질을 예측할 수 있다고 판단된다.

Table 4. Chemical composition(mol%)and vickers hardness of Mg alloys.

Alloying name	Mg	Ca	Al	Zn	Hardness
AZCa311	95.76	0.99	2.84	0.42	55.9
AZCa312	95.36	1.42	2.76	0.46	58.1
AZCa313	94.74	1.99	2.86	0.42	60.1
AZCa321	95.48	0.99	2.76	0.76	58.1
AZCa322	95.18	1.37	2.77	0.69	64.0
AZCa323	94.24	2.00	2.88	0.88	64.8
AZCa611	92.20	1.93	5.45	0.42	61.8
AZCa613	90.84	2.88	5.86	0.42	68.2
AZCa616	91.58	3.39	4.57	0.46	71.8
AZCa621	90.24	2.45	6.54	0.77	65.7
AZCa623	90.93	2.83	5.42	0.81	64.6
AZCa626	90.22	3.73	5.35	0.70	75.0
AZCa911	87.20	3.22	9.08	0.50	78.1
AZCa915	89.78	3.27	6.53	0.42	68.3
AZCa919	85.31	5.62	8.72	0.35	83.1
AZCa921	86.15	3.68	9.43	0.74	77.3
AZCa925	85.46	4.60	9.12	0.82	78.4
AZCa929	86.17	5.39	7.62	0.83	84.3

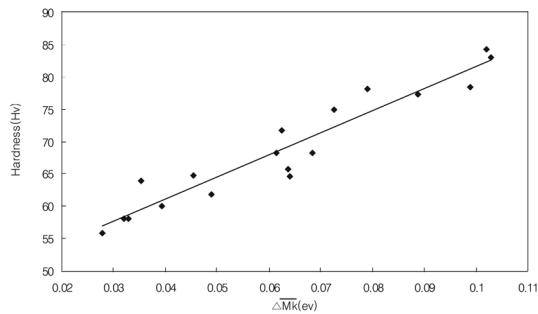


Fig. 6. Relationship between $\overline{\Delta Mk}$ and hardness in Mg alloys.

4. 결 론

마그네슘 합금의 에너지 레벨 값을 이용한 재료특성 예측에 대한 연구 결과를 다음과 같이 얻었다.

1. 실험적으로 보고된 격자상수와 이론으로 얻은 격자상수를 비교한 결과 어느 정도의 차이는 있으나, Mk 값과 비교해 볼 때 같은 경향을 보여 이론계산의 신뢰성을 확보 할 수 있었다.
2. VASP를 통해 얻어진 이론값과 격자상수와 Mk 의 이론값과 연구 보고된 이론값을 비교 할 때 어느 정도의 차이는 있으나 이론적으로 타당성이 있는 것으로 판단된다.
3. DV-Xa 분자궤도법으로 구한 파라미터 Mk 는 전기 음성도와는 비례적인 경향이 보였으며, 이온 반경과는 반비례적인 경향이 보여졌다.
4. 합금에 대한 $\overline{\Delta Mk}$ 의 값은 정도의 값과 비례적인

경향으로서, $\overline{\Delta Mk}$ 값으로 기계적 성질을 어느 정도 예측할 수 있었다.

감사의 글

이 연구에 사용한 프로그램은 한국기초과학지원연구원에서 제공한 것을 사용하였으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. D. Lee, S. S. Choi, C. S. Kang and K. S. Shin, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **38**(9) 1225-1232 (2001).
2. M. M. Avedesian and H. Baker, ASM Inst. Mater. Park OH, **7** (1999).
3. H. K. Ha, H. J. Sung, W. J. Park, S. H. An, S. W. Lee, J. Kor. Inst. Met & Mater., **17**(16), 14 (2004)
4. R. Ninomiya, H. Yukawa, M. Morinaga and K. Kubota, J. Alloys Compd, **215**, 315 (1994).
5. G. Kresse and J. Hafner, J. Phys. Rev., **B48**, 13115 (1993).
6. G. Kresse and J. Furthmuller, J. Comput Mater. Sci., **6**, 15, (1996).
7. G. Kresse and J. Furthmuller, J. Phys. Rev., **54**, 11169, (1996).
8. Y. S. Kim, The electronic structures calculation which it learns initially, 3, Hanrimwon, Seoul, Korea (1999).
9. H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., **45**, 875 (1978).
10. A. L. Allred, J. Inorg, Nucl. Chem., **17**, 215 (1961).
11. R. D. Shannon, Acta Crystallogr., **A32**, 751 (1976).