

## 논문

## 칼슘기 벌크 비정질 합금에서 비정질 형성능 평가

박은수 \*† · 김도향

\*서울대학교 재료공학부, 연세대학교 신소재공학부 준결정 재료연구단

## Evaluation of Glass-forming Ability in Ca-based Bulk Metallic Glass Systems

Eun-Soo Park\*† and Do-Hyang Kim

\*Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea  
Center for Non-crystalline Materials, Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749 Korea

## Abstract

The interrelationship between new parameter  $\sigma$  and maximum diameter  $D_{max}$  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 Ca-based bulk metallic glass (BMG) systems. The  $\sigma$  parameter, defined as  $\Delta T^* \times P$ , has a far better correlation with  $D_{max}$  than the GFA parameters suggested so far, clearly indicating that the liquid phase stability and atomic size mismatch dominantly affect the GFA of Ca-based BMGs. Thus, it can be understood that the GFA of BMGs can be properly described by considering structural aspects for glass formation as well as thermodynamic and kinetic aspects for glass formation.

**Key words :** Ca-based alloy, Bulk metallic glass, Glass-forming ability,  $\sigma$  parameter .

(Received August 10, 2009 ; Accepted August 24, 2009)

## 1. 서 론

일반적으로 구성원소들이 방향성 공유결합을 가진 불균일 네트워크 구조(random network structure)를 이루는 재료(ex, Oxide glass-SiO<sub>2</sub>)는 과냉 액상에서 원자의 이동을 공유결합이 추가적으로 억제하기 때문에 구성원소가 3 원계 이하인 경우에도 서냉을 통해 용이하게 비정질을 형성한다[1, 2]. 이와는 달리, 금속 결합을 통해 이루어진 금속 비정질 합금은 단순한 2 원계 혹은 대부분의 3 원계 합금의 경우 10<sup>3</sup>~10<sup>6</sup> K/s의 급속 응고를 통해서만 비정질화가 가능하다. 따라서, 금속 비정질 합금에서 비정질 형성능 향상을 위해선 구성원소의 커다란 원자 반경 차와 다성분계화를 통한 화학적 복잡성(chemical complexity)을 계에 유발하여, 액상(stable liquid)의 열역학적 안정(낮은 용융온도)을 피하고 과냉 액상(supercooled liquid)에 더 커다란 점성을 부여해야만 한다. 이러한 사실에 기초하여 1990 년대 이후 깊은 공정 거동 (deep eutectic reaction)을 보이는 다양한 다성분계 합금에서 100 K/s 이하의 임계 냉각 속도를 가지는 벌크 비정질 합금이 개발되어 기존에 급속응고 법으로 제한되던 제조상의 어려움을 극복하고 새로운 구조용 재료로의 다양한 응용이 모색되고 있다[3].

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 어려워, 열분석을 통해 상대적으로 용이하게 측정 가능한 비정질 특성온도를 이용해  $D_{max}$ 과  $R_c$  값을 예측하여 커다란 비정질 형성능을 가지는 새로운 합금 시스템을 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되었다. 이에 기초하여 특정 합금 시스템에서 비정질화 가능 유무 및 비정질이 형성 가능한 조성 범위를 예측하고자 지금까지 다양한 비정질 형성능 평가인자들이 제안되었다 (i.e. 과냉각 액체 영역 ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ), reduced glass transition temperature ( $T_{rg} = T_g/T_l$ ), K 인자 ( $= [T_x - T_g]/[T_l - T_x]$ ) [4], 그리고  $\gamma$  인자 ( $= [T_x]/[T_l + T_g]$ ) [5] 여기서,  $T_g$ ,  $T_x$  와  $T_l$  은 각각 유리 천이 온도, 결정화 개시 온도, 액상선 온도 임). Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 기본적으로 이들 인자들은 비정질 형성을 위한 임계 냉각속도와 밀접한 상관관계를 가지는 비정질의 특성온도들(i.e.  $T_g$ ,  $T_x$ , 그리고  $T_l$ )간의 적절한 조합에 의해서 비정질 형성능을 평가하고 예측하고자 하였던다는 특징을 가진다. 하지만 비정질 형성능은 특성온도들의 변화로 주로 나타낼 수 있는 비정질 형성과 관련된 열역학적, 동역학적 관점 이외에 주어진 합금 시스템내 구성 성분의 양과 분포에 따른 구조적인 측면과도 밀접한 관련을 가진다. 이러한 사실에 기초하여 최근 들어 액상의 상대적 안정성과 구

†E-mail : espark@snu.ac.kr

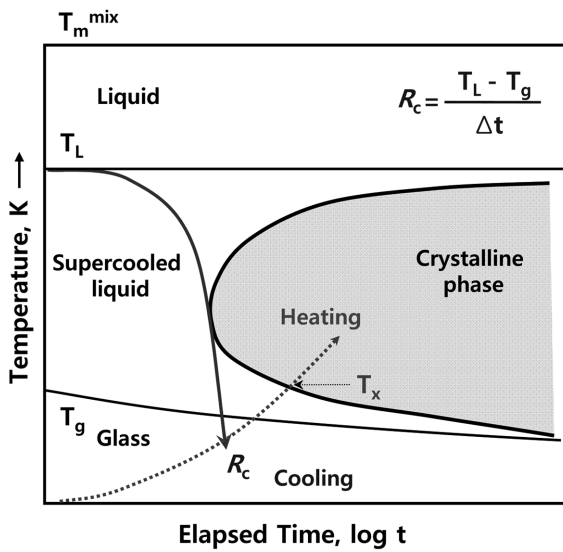


Fig. 1. Continuous-cooling-transformation diagram (CCT diagram) representing the characteristics of transformation into glass during continuous cooling from the liquid melt.

성원자들의 유효 원자반경 차(effective atomic size mismatch)를 조합하여 재료의 구조적 측면을 인자에 반영하고자 한  $\sigma$  인자가 제안되었다[6].

칼슘기 비정질 합금은 비교적 최근에 개발된 벌크 비정질 합금계로서, 낮은 밀도( $<2.0 \text{ g/cm}^3$ ), 낮은 영률(Young's modulus,  $\sim 20\text{-}35 \text{ GPa}$ ), 낮은 유리전이 온도( $T_g \sim 353\text{-}423 \text{ K}$ ) 그리고 넓은 과냉각 액체영역( $\Delta T_x = 30 - 80 \text{ K}$ ) 등 독특한 특성을 가진다. 최초의 칼슘기 벌크 비정질 합금은 2002년 동북대학교 Inoue 그룹에서 개발한  $\text{Ca}_{57}\text{Mg}_{19}\text{Cu}_{24}$ ,  $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{20}\text{Ag}_{20}$ , 그리고  $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{20}\text{Ag}_{10}\text{Cu}_{10}$  합금으로 3 원계 합금의 4 mm에서 4 원계 합금의 7 mm까지의 벌크 비정질화 최대직경이 보고되었다 [7,8]. 이후 칼슘기 비정질 합금에 대한 많은 연구가 진행되어 Ca-Mg-Zn [9,10], Ca-Mg-Ni [11], Ca-Mg-Cu [12], Ca-Al-Mg [13,14], Ca-Al-Cu [13,14], Ca-Al-Ag [14], Ca-Al-Zn [14], Ca-Mg-Zn-Cu [10], Ca-Y-Mg-Cu [13], Ca-Mg-Al-Zn [13], Ca-Mg-Al-Cu [13,14], Ca-Mg-Al-Ag-Cu [11] 등 다양한 합금 시스템에서 벌크 비정질 형성이 보고되었다. 이러한 칼슘기

비정질 합금은 마그네슘기 비정질 합금과 유사하게 3 원계 이하의 단순한 합금 시스템인 경우에도 우수한 비정질 형성능을 가지는 것이 보고되었으며, 일 예로  $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$  합금의 경우 15 mm 이상의 벌크 비정질화가 가능하였다[9]. 이와 같이, 칼슘기 비정질 합금이 다양한 단순 합금계에서 우수한 비정질 형성능을 나타내는데 반하여, 합금계에 따른 벌크 비정질화 최대직경의 변화에 대해 비정질 형성능 평가인자를 통해 체계적으로 평가하고 고찰한 연구는 미비한 실정이다. 이에 본 연구에서는 칼슘기 벌크 비정질 합금이 단순한 합금계에서도 우수한 비정질 형성능을 나타내는 이유에 관해 심도 있게 논하고, 다양한 칼슘기 비정질 합금시스템의 벌크 비정질화 최대직경( $D_{\text{max}}$ )과 기존에 제안된 비정질 형성능 평가인자 및 새롭게 제안된  $\sigma$  인자와의 상관관계를 고찰하였다. 이를 통하여 급속 비정질 합금에서 비정질 형성능을 용이하게 규명하고 예측하기 위한 방안을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 모합금은 칼슘 및 합금화 원소들 (99.9%)을 고순도 아르곤 (99.999%) 분위기 하에서 유도 용해로를 이용하여 Boron Nitride-(BN-)가 코팅된 탄소도가니에서 용해하여, Table 1의 다양한 칼슘기 벌크 비정질 합금 조성으로 제조하였다. 용탕은 상부 지름 15 mm, 하부 지름 6 mm, 그리고 높이 45 mm를 가진 콘 모양의 구리 몰드에 대기 중에서 주입하여 응고시켰다(Fig. 2 참조). 제조된 모합금은 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  $\mu\text{m}$ , 폭이 약 2 mm의 리본상으로 제조하였다. 그리고 인젝션 캐스팅법(Injection casting method)을 이용하여 시료를 석영관에서 유도용해 한 후, 수냉되고 있는 지름이 1~5 mm, 높이 65 mm의 구리금형에 노즐을 통해 50 KPa의 압으로 충전시켜 벌크 비정질 분상 시편을 제조하였으며, 모든 조업은 대기 분위기 하에서 이루어졌다.

제조된 시료의 비정질 생성 유무는 X-선 회절기(XRD, Rigaku CN2301)와 시차 열분석기(DSC, Perkin Elmer DSC7)를 이용하여 조사하였다. X-선 회절 분석실험을 위하여 파장이  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  Cu  $K_{\alpha 1}$  선의 단색광을 이용하여 연속주사 방법

Table 1. Results of thermal analysis, GFA parameters ( $\Delta T_x$ ,  $T_{\text{rg}}$ ,  $K$ ,  $\gamma$ , and  $\Delta T^*$ ),  $D_{\text{max}}$ , and a new parameter  $\sigma$  for Ca-based BMGs.

	$T_g$	$T_x$	$T_m^{\text{liq}}$	$\Delta T_x$	$T_{\text{rg}}$	$K$	$\gamma$	$\Delta T^*$	$\sigma$	$D_{\text{max}}$	Ref.
$\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$	379	412	624	33	0.607	0.156	0.411	0.376	0.234	15	9
$\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{25}\text{Ni}_{15}$	431	453	683	22	0.631	0.095	0.406	0.409	0.256	13	11
$\text{Ca}_{50}\text{Mg}_{22.5}\text{Cu}_{27.5}$	400	442	663	42	0.603	0.190	0.416	0.417	0.275	10	12
$\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{20}\text{Ag}_{20}$	422	440	677	18	0.624	0.075	0.400	0.384	0.228	4	8
$\text{Ca}_{60}\text{Al}_{30}\text{Mg}_{10}$	449	474	709	24	0.634	0.103	0.409	0.318	0.201	2	13, 14
$\text{Ca}_{60}\text{Al}_{30}\text{Ag}_{10}$	483	534	805	51	0.600	0.187	0.415	0.248	0.165	2	14
$\text{Ca}_{63}\text{Al}_{32}\text{Cu}_5$	512	523	831	11	0.615	0.037	0.389	0.221	0.150	2	13, 14
$\text{Ca}_{60}\text{Al}_{30}\text{Zn}_{10}$	517	540	775	24	0.667	0.100	0.418	0.238	0.160	1.5	14
$\text{Ca}_{66.4}\text{Al}_{33.6}$	527	534	841	8	0.626	0.025	0.391	0.200	0.133	1	14

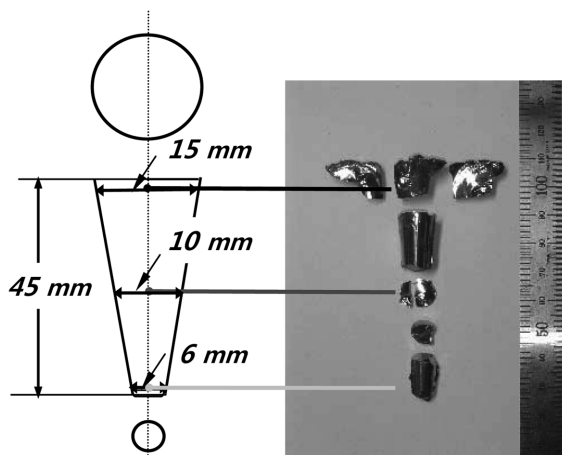


Fig. 2. Outer appearance of the as-cast cone shaped ingot for  $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$  BMG including schematic diagram of cone-shaped copper mold.

으로  $20 = 10^\circ \sim 80^\circ$ 의 범위에서 4°/min의 주사속도로 측정하였다. 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. 직경 6 mm이상의 벌크 시편인 경우 비정질 형성 유·무에 관한 정확한 고찰을 위하여 시편 안쪽과 바깥쪽 모두에서 시차 열분석을 행하여 상호 비교하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 칼슘기 벌크 비정질 합금의 우수한 비정질 형성능

칼슘기 비정질 합금은 크게 Ca-Mg-rich 합금 조성과 Ca-Al-rich 합금 조성으로 구분할 수 있으며, 다른 비정질 지지 합금과는 달리 3 원계 이하의 단순한 합금 조성에서도 우수한 비정질 형성능을 나타낸다. 일 예로,  $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$  3 원계 합금은 대기 중에서 직경 15 mm이상의 우수한 비정질 형성능을 나타낸다[9]. Fig. 2는 cone type 구리 몰드를 통해 대기 중에서 제조된  $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$  합금의 외관을 보여준다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이, 시편 전체의 밝은 광택은 직경 6 mm에서 15 mm영역 모두에서 비정질화가 이루어졌으며, 심지어 직경 15 mm이상인 몰드 바깥쪽 영역도 비정질화 되었음을 의미한다. 실제로 XRD와 DSC 분석을 통하여 본 합금의 벌크 비정질화 직경은 15 mm이상임을 확인할 수 있었다. 이렇듯 우수한 비정질 형성능은 구성원소 및 구성비에 따른 내부에너지 상태와 밀접한 상관관계를 가지고 그 변화에 따라 민감하게 변화하게 된다. Fig. 3은 Ca-Mg-Zn 합금의 (a) 구성원소간 원자 몰부피 (atomic volume) 및 혼합열 (heat of mixing) 관계, (b) Ca-rich 조성의 상태도 및 공정조성의 온도강화를 도시하였다. Fig. 3(a)에서 알 수 있는 바와 같이, Ca-Mg-Zn 합금은 모든 구성원소가 12% 이상의 커다란 몰부피 차이를 가지도록 ( $V_{\text{Ca}}/V_{\text{Mg}}=1.23$ ,  $V_{\text{Mg}}/V_{\text{Zn}}=1.16$ ,  $V_{\text{Zn}}/V_{\text{Ca}}=0.70$ ) 그리고 모든 구성원소간에 음의 혼합열 관계를 이루도록 설계되어 궁극적으로 최종 합금이 조밀 충전 구조 (dense random packing structure)를 가진다. 이러한 구성원소로의 합금설계는

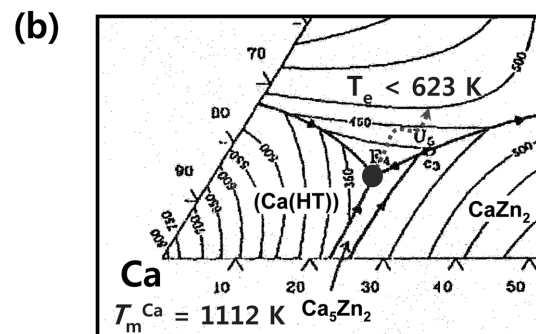
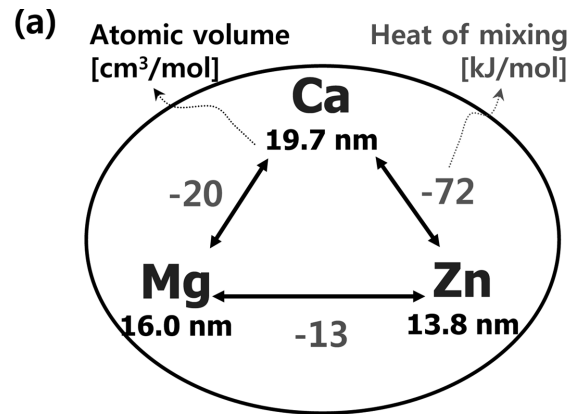


Fig. 3. (a) Atomic volume and heat of mixing of constituents in Ca-Mg-Zn alloy system, (b) Phase diagram of Ca-rich Ca-Mg-Zn alloy system.

액상의 안정화를 피할 수 있도록 하여, Ca-Mg-Zn 합금은 Fig 3(b)에서 알 수 있는 바와 같이 Ca-rich 조성에 깊은 공정 조성 ( $T_g/T_m^{\text{Ca}}=0.56$ ,  $T_e=623\text{ K}$ ,  $T_m^{\text{Ca}}=1112\text{ K}$ )을 가져서 상대적으로 비정질 형성에 유리한 조건을 지니게 된다. 이와 유사하게, 기존에 제안된 다른 칼슘기 벌크 비정질 합금 또한 조밀 충전 구조를 가질 수 있는 조건과 깊은 공정 형성 조건을 만족함으로써 인해 3 원계 이하의 단순한 합금구성에서도 벌크 비정질화가 가능하다. 이와 더불어, Ca-Al-rich 벌크 비정질 합금의 경우는 Ca-Al pair의 커다란 공유 결합성으로 Ca과 Al이 독특한 이차원 네트워크 구조를 가져서 과냉각 액상의 원자 이동을 방해함으로써 비정질 형성능 향상에 기여하는 것이 제안되었다[14]. 이를 통해 칼슘기 비정질 합금의 비정질 형성능은 그 구조적 특성에 따라 민감하게 변화함을 알 수 있으며, Table 1은 지금까지 보고된 벌크 비정질화가 가능한 3 원계 이하의 칼슘기 합금계에서 측정된 특성온도들과 벌크 비정질화 최대 직경을 요약하였다[8,9,11-14].

#### 3.2 칼슘기 벌크 비정질 합금계에서 비정질 형성능의 평가

Fig. 4는 Table 1에 요약된 벌크 비정질화가 가능한 다양한 칼슘기 비정질 합금의 시차 열분석 결과를 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 각각의 합금은 분명한  $T_g$ ,  $T_x$  온도와 과냉각 액체 구간( $\Delta T_x$ )을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 흥미로운 결과는 점선으로 표시한 것과 같이 비정질 형성능이 감소함에 따라 비정질의 특성온도인  $T_g$ ,  $T_x$ , 그리고  $T_m$  (엄밀하

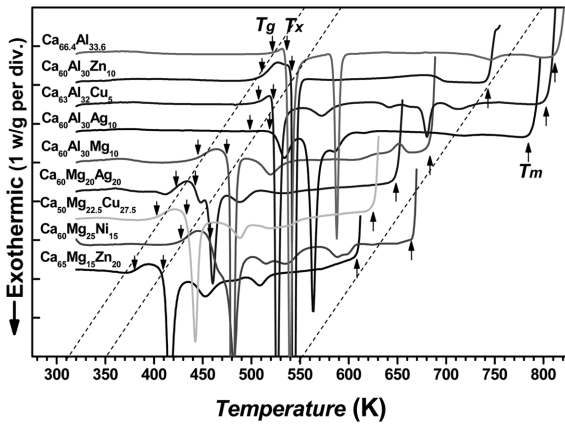


Fig. 4. DSC traces obtained from as-spun ribbons of various Ca-based BMG-forming alloys during continuous heating with a heating rate of 0.667 K/s.

게 말하면, 응고 개시온도인  $T_g$  값이 증가하는 경향을 나타내며, 그 값들이 대체로 일정한 간격을 나타냄을 확인할 수 있다. 일반적으로 기존에 제안된 비정질 형성능 평가 인자들은 Table 2에 나타난 바와 같이 비정질 특성온도들의 상대적 비를 통해 비정질 형성능을 평가하기 때문에, Fig. 4에서 측정된 열분석 결과는 칼슘기 벌크 비정질 합금에 대해서 기존의 평가인자를 통한 비정질 형성능 평가가 어려울 것임을 예측가능하도록 한다.

Fig. 5는 다양한 칼슘기 벌크 비정질 합금계의 비정질화 최대직경( $D_{max}$ )과 기존에 제안된 비정질 형성능 평가 인자들((a)  $\Delta T_x$ , (b)  $T_{rg}$ , (c)  $K$ , (d)  $\gamma$ )과의 상관관계를 보여준다. 그림에 첨부한 것처럼 Least squares fitting 법을 통해 구한 회귀계수 ( $R^2$ ) 값 [15]은 각각 (a) 0.128, (b) 0.147, (c) 0.254, (d) 0.108

Table 2. Summary for the fractional expression of GFA parameters.

Numerator	Denominator
$T_x$	$T_g$
$T_g$	$T_l$
$\Delta T_x$	$T_l - T_x$
$T_x$	$T_l + T_g$

로 기존에 제안된 비정질 형성능 평가인자들이 칼슘기 벌크 비정질 합금의 비정질 형성능과 매우 낮은 상관관계를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 앞서 예측된 바와 같이 기존에 제안된 비정질 형성능 평가 인자들이 비정질 특성온도간 상관관계만을 고찰하는데 반하여, 다양한 칼슘기 벌크 비정질 합금에서는 특성온도들의 비가 비정질 형성능과 무관하게 유사한 것에 기인한다.

### 3.3 칼슘기 합금계에서 벌크 비정질화 최대직경과 $\sigma$ 인자간의 상관관계

$\sigma$  인자는 각 조성에서 용융 온도의 상대적인 감소를 나타내는  $\Delta T^*(= [T_m^{mix} - T_l]/[T_m^{mix}]$  [16])와 용질원자당 원자 불일치도(effective atomic size mismatch)를 나타내는

$$P' = \frac{P}{C_B + C_C} = \frac{1}{C_B + C_C} \left( C_B \left| \frac{v_B - v_A}{v_A} \right| + C_C \left| \frac{v_C - v_A}{v_A} \right| \right) \quad [17]$$

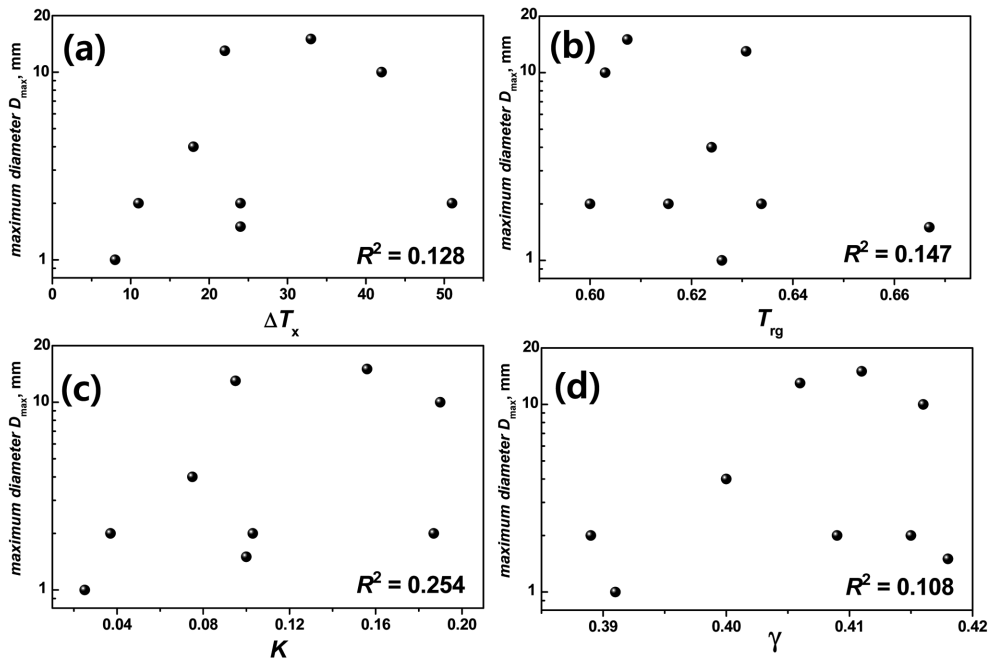


Fig. 5. Correlation between the GFA parameters [(a)  $\Delta T_x$ , (b)  $T_{rg}$ , (c)  $K$  and (d)  $\gamma$ ] and  $D_{max}$  for the Ca-based BMG-forming alloy systems.

(여기서,  $v_i$ = 구성 원소들의 원자 부피 와  $C_i$ = 용질 농도)을 조합하여  $\sigma = \Delta T^* \times P'$  로 정의된다[6]. Fig. 6은  $\sigma$  인자의 물리적 의미를 개념도를 통하여 보다 구체적으로 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이  $\sigma$  인자는 비정질 시편의 가열시 측정된 특성온도들( $T_B$ ,  $T_x$  및  $T_i$ )간의 관계만을 고려했던 이전 평가인자들과는 달리, 액상의 상대적인 열역학적 안정성과 구성 원소의 원자 배열 효과 (구조적 측면)를 동시에 반영하고자 하였다. 부연하면,  $\Delta T^*$  인자는 주어진 합금의 구성성분의 종류와 양에 따라 계산된 이상 용융온도(ideal melting temperature)가 실제 측정된 용융온도( $T_i$ )와 얼마나 차이가 나는가를 고려하여 상대적인 온도 감소를 수치화 함으로써 각각 합금계의 서로 다른 조성에서 액상의 상대적 안정성을 정량적으로 비교 할 수 있도록 하였다. 이와 함께,  $P'$  값은 합금 시스템과 조성에 의존하는 값으로 구성성분의 크기와 양에 따른 변화를 수치화 함으로써 계의 구조적인 측면을 반영한다. 이러한  $P'$  값의 증가는 경쟁 결정상이 바뀌지 않는 범위 내에서 경쟁 결정상의 불안정성을 증가시켜 비정질 형성능 향상에 기여할 수 있다. 따라서 이 두 가지 조건이 만족하는 경우, 비정질 형성에 관한 열역학적 관점에서부터 합금이 깊은 공정조성을 가지도록 하여 액상의 안정을 피할 수 있고, 구조적인 관점에서부터 용질 원자당 유효 원자반경 차가 증가하는 방향이어서 상대적으로 경쟁 결정상의 불안정성이 커져 비정질 형성에 유리한 조건을 가짐을 알 수 있다. 궁극적으로, 비정질 형성의 최대직경과 관련된 등고선 영역을 예측하기 위하여  $\sigma$  인자는 용점과 관련된 공정 영역의 등고선을 구조적 측면을 반영하여 이동을

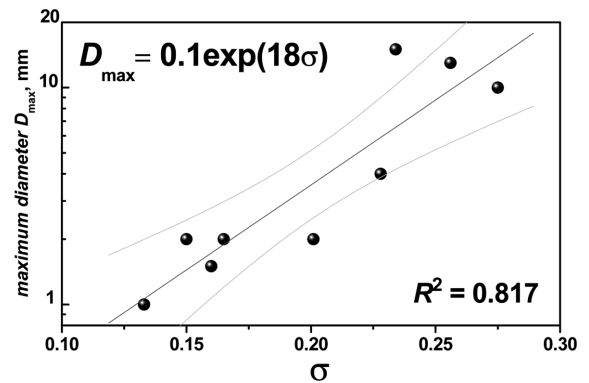


Fig. 7. Correlation between  $\sigma$  parameter and  $D_{max}$  for the Ca-based BMG-forming alloy systems.

김으로써 비정질 형성영역을 예측하는 정확도를 높이고자 하였으며, 커다란  $\sigma$  값을 갖는 조성에서 더욱 큰 비정질 형성능을 갖는다.

Fig. 7은 다양한 칼슘기 벌크 비정질 합금에서 벌크 비정질화 최대 직경( $D_{max}$ )과  $\sigma$  인자 사이의 상관관계를 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이  $\sigma$  인자와  $D_{max}$ 는 0.817의 회귀계수( $R^2$ )를 가져서 우수한 상관관계를 가지는 것을 확인하였다. 이러한 회귀계수 값은  $\Delta T^*$  값의 0.798보다 향상된 것으로,  $P'$ 의 적용을 통한 구조적 특성의 반영이 비정질 형성능의 보다 정확한 예측 및 평가에 중요한 요소임을 제시한다. 그림에 표시된 것처럼 95% 신뢰도를 가지고 예측된 error band 또한

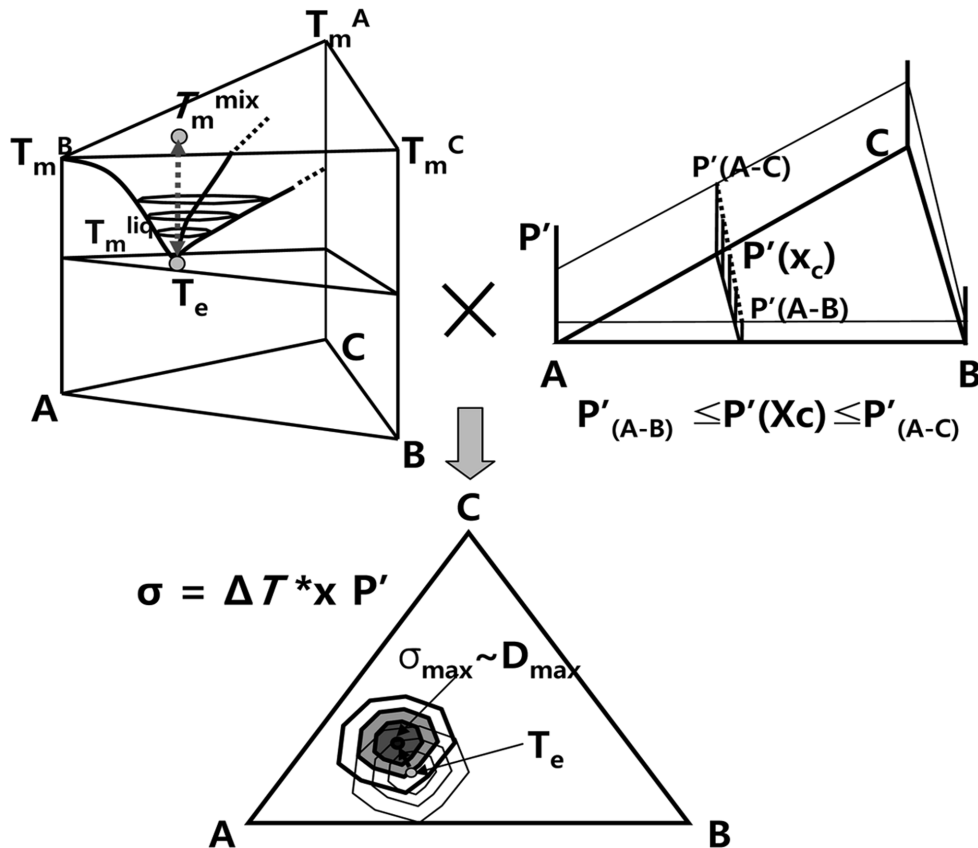


Fig. 6. Schematic diagrams explaining the concept of  $\sigma$  parameter.

기준에 제안된 비정질 형성능 평가인자들보다  $\sigma$  인자가  $D_{max}$  와 우수한 상관관계를 가지는 것을 나타낸다. 앞서 살펴본 칼슘기 벌크 비정질 합금에서 벌크 비정질화 최대 직경( $D_{max}$ )과  $\sigma$  인자간 상관관계는 다음과 같은 수식으로 일반화 할 수 있다.

$$D_{max} = 0.1 \exp(18\sigma)$$

이 관계를 통하여 칼슘기 벌크 비정질 합금에서  $\sigma$  값이 계산을 통해 얻어지는 경우, 대략적인 벌크 비정질화 최대 직경을 손쉽게 예측할 수 있다.

본 연구 결과를 통해서 3 원계 이하의 단순 합금계에서도 우수한 비정질 형성능을 나타내는 칼슘기 비정질 합금에서  $\sigma$  인자가 기준에 제안된 비정질 형성능 평가인자들 가운데서 가장 양호한 상관관계를 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 부연하면, 칼슘기 벌크 비정질 합금의 비정질 형성능 평가를 위해 선 단지 비정질 특성온도들의 조합에 의해 비정질 형성에 관한 열역학적 관점과 동역학적 관점을 반영하여 제안된 인자들 ( $\Delta T_x$ ,  $T_{rg}$ ,  $K$ , 그리고  $\gamma$  인자)로는 충분하지 않고, 원자 반경차와 구성 원소들 함량의 반응을 통해 합금의 구조적 관점도 동시에 고려된 인자( $\sigma$  인자)가 더 양호한 상관관계를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 비정질 형성능을 보다 더 잘 예측하고 평가하기 위해서 단지 비정질 형성의 열역학적, 동역학적 관점을 반영한 정보에 의한 방법 이외에 비정질의 구조적 특성들 또한 반영하는 것이 필요하다는 것을 의미한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 칼슘기 벌크 비정질 합금 시스템에서 새롭게 제안된  $\sigma$  인자가 벌크 비정질화 최대 직경 ( $D_{max}$ )과 우수한 상관관계를 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 다양한 칼슘기 벌크 비정질 합금계의 비정질 형성능을 평가하는데 액상의 상대적 안정성과 구성원자간 유효 원자반경 차를 고려해 제안된  $\sigma$  인자( $= \Delta T^* \times P$ )가 비정질의 특성온도들 간의 조합으로만 제안된  $\Delta T_x$ ,  $T_{rg}$ ,  $K$ , 그리고  $\gamma$  인자들 보다 양호한 상관관계를 가지는 것을 규명한 것으로, 비정질 형성과 관련된 열역학적, 동역학적, 구조적 관점의 결합이 실제 비정질

형성능을 평가하고 예측하는데 중요한 요소가 될 수 있음을 제시한다.  $\sigma$  인자는 각 합금의 용융온도와 구성원소들의 원자 반경을 통해 손쉽게 계산할 수 있기 때문에, 본 연구를 통하여 제안된  $\sigma$  인자와  $D_{max}$ 와의 상관관계를 통하여 향상된 비정질 형성능을 가지는 새로운 칼슘기 벌크 비정질 합금시스템을 개발하는데 시간과 실험적인 비용을 줄일 수 있을 것이다.

#### Acknowledgement

This work was supported by the Global Research Laboratory Program of the Korean Ministry of Science. One of the authors (E.S. Park) was supported by the Center for Iron and Steel Research at Research Institute of Advanced Materials (RIAM) and Engineering Research Institute at Seoul National University.

#### References

- [1] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841.
- [2] R.M. Martin and G. Lucovsky, *Phys. Rev. B* 13 (1975) 1381.
- [3] E.S. Park and D.H. Kim, *Met. Mater.-Int.* 11 (2005) 19.
- [4] A. Hurby, *Czech. J. Phys. B* 22 (1972) 1187.
- [5] Z.P. Lu and C.T. Liu, *Acta Mater.* 50 (2002) 3501.
- [6] E.S. Park, W.T. Kim and D.H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 061907.
- [7] K. Amiya and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* 43 (2002) 81.
- [8] K. Amiya and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* 43 (2002) 2578.
- [9] E.S. Park and D.H. Kim, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 685.
- [10] O.N. Senkov and J.M. Scott, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1375.
- [11] E.S. Park and D.H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 201912.
- [12] O.N. Senkov, J.M. Scott and D.B. Miracle, *J. Alloys and Comp.* 424 (2006) 394.
- [13] O.N. Senkov and J.M. Scott, *Scripta Mater.* 50 (2004) 449.
- [14] F.Q. Guo, S.J. Poon, G.J. Ghiflet, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 37.
- [15] <http://mathworld.wolfram.com/RegressionCoefficient.html>
- [16] I.W. Donald and H.A. Davies, *J. Non-Cryst. Solids* 30 (1978) 77.
- [17] E.S. Park, W.T. Kim and D.H. Kim, *Metall. & Mater. Trans.* 32A (2001) 200.