



저작자표시-비영리 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

공학석사학위논문

희토류 원소계
하이엔트로피 벌크 비정질 합금
개발 및 특성 평가

Fabrication and property evaluation
of rare earth element
based high entropy bulk metallic glasses

2014 년 2 월

서울대학교 대학원

재료공학부

김진연

희토류 원소계
하이엔트로피 벌크 비정질 합금
개발 및 특성 평가



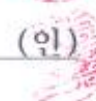
Fabrication and property evaluation
of rare earth element
based high entropy bulk metallic glasses

지도교수 박 은 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2014 년 2 월

서울대학교 대학원
재료공학부
김 진 연

김진연의 석사 학위논문을 인준함
2014 년 2 월

위 원 장 _____ 한 흥 남 (인) 
부위원장 _____ 박 은 수 (인) 
위 원 _____ 장 혜 정 (인) 

국문초록

기존 다성분계 합금 시스템은 하나의 주 원소가 합금의 특성을 결정하며 특성개선을 위해 다성분 원소를 첨가하는 것을 특징으로 한다. 하지만 새롭게 개발된 하이엔트로피 합금 시스템은 다섯 개 이상의 모든 성분 원소가 유사한 비율로서 합금화되며 합금 내에 높은 혼합 엔트로피를 유발하며 결과적으로 중간상과 금속간 화합물보다는 단순한 고용체를 형성하게 된다. 이러한 개념은 다성분 원소를 통해 안정한 액상을 형성하여 제조 가능한 벌크 비정질 합금과는 차이가 있지만, 최근 들어 하이엔트로피 합금의 개념을 벌크 비정질 합금과 접목하여 metal-metalloid 계 Pd-Pt-Cu-Ni-P 합금에서 하이엔트로피 벌크 비정질 합금이 최초로 개발되었다. 이 합금의 경우 모든 구성원소가 유사한 비율로 존재함에도 큰 $T_{rg}(=T_g/T_m)$ 값과 우수한 비정질 형성능을 나타낸다는 것이 보고되었다. 희토류 원소계 비정질 합금은 3성분계 ($RE^1-Al-TM$)에 비해 4성분계 ($RE^1-RE^2-Al-TM$)가 높은 비정질 형성능을 가지며 희토류 원소 간에는 1) 혼합열 값이 거의 0 이고 2) 전 조성 범위에서 완전 고용체를 이루며 3) 화학적, 물리적으로 유사한 특성을 가지므로 하이엔트로피 특성을 유발할 수 있고 이에, 희토류 원소를 유사한 원자 비율로 하이엔트로피 벌크 비정질 합금 ($RE^1RE^2RE^3-Al-TM$)을 제조하였다. 새롭게 개발된 합금을 기존의 다성분계 합금 시스템의 상 안정성 인자를 이용하여 평가하였으며, 기계적 특성 평가를 통해 희토류 원소계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 경우 강도가 감소하는 경향(softening 현상)을 확인하였다. 이러한 softening 현상을 fragility 개념을 도입하여 설

명하고자 하였으며 속도론적 관점에서 정전기공중부양 장치와 투과전자현미경을 이용하여 안정상과 준안정상에서의 상변태 거동을 분석함으로써 높은 혼합 엔트로피로 인해 하이엔트로피 벌크비정질 합금 내에 유발된 느린 확산 속도에 대해 논의하고자 한다.

주요어 : 희토류 원소, 벌크 비정질 합금, 하이엔트로피 합금, 하이엔트로피 벌크 비정질 합금, 혼합 엔트로피 효과, softening 현상, 결정화 거동, sluggish diffusion

학 번 : 2012-20591

목 차

제 1 장 서론	1
제 2 장 이론적 배경	4
제 1 절 벌크 비정질 합금	4
1. 정의 및 특성	4
2. Fragility	7
3. 비정질 형성능 평가인자	12
제 2 절 하이엔트로피 합금	15
1. 정의	15
2. 특성	15
제 3 절 하이엔트로피 벌크 비정질 합금	28
제 3 장 실험과정	33
제 1 절 시편의 제작	33
제 2 절 구조분석	34
1. X선 회절 분석	34
2. 투과 전자 현미경 분석	35
제 3 절 열분석	35
1. DSC & TG/DSC	35
2. Electro-Static Levitation	37
제 4 절 기계적 특성 평가	40
1. 압축 실험	40
2. 나노인덴테이션 실험	40
제 4 장 실험 결과	42

제 1 절 비정질 형성능 평가	48
제 2 절 열역학적 접근	65
제 3 절 기계적 특성 평가	70
제 5 장 고찰	79
제 1 절 상 안정성 평가	79
제 2 절 Softening 거동	84
제 3 절 결정화 거동	89
1. 안정 액상으로부터 결정화 거동	89
2. 준안정 액상으로부터 결정화 거동	92
제 6 장 결론	101
참고문헌	105
Abstract	108

표 목 차

Table. 2.1. Composition and properties of HE-BMGs as well as some representative Ti- or Zr-based BMGs with good glass forming ability.[1]

Table. 4.1. Nominal compositions of rare earth element based bulk metallic glasses and their T_g , T_x , ΔT_x , ΔH and maximum diameter. Heating rate = 20 K/min

Table. 4.2. Nominal compositions of rare earth element based high entropy bulk metallic glasses and their T_g , T_x , ΔT_x , ΔH_c , T_l , ΔH_l .

Table. 4.3. Reduced elastic modulus, nano-hardness, yield strength by nano-indentation and elastic modulus, yield strength by compression test

Table. 5.1. Fitting parameter A , T_g^0 , D^* from relationship between T_g and $\ln\Phi$ of RE element based (HE)BMG using the VF equation.

그림 목차

Fig. 2.1. Schematic diagram of atomic distribution in crystalline solid, liquid, amorphous, gas state.[2]

Fig. 2.2. Angell plot comparing the viscosities of different types of glass forming liquids.[3]

Fig. 2.3. TTT curve containing physical meaning of γ parameter.[4]

Fig. 2.4. Schematic diagram for alloy design of multicomponent system.

Fig. 2.5. Illustration of the ΔS_{mix} for ternary alloy system.[5]

Fig. 2.6. Temperature dependence of the diffusion coefficients for Cr, Mn, Fe, Co and Ni in different matrices.[6]

Fig. 2.7. Schematic diagram of the variation of lattice potential energy and mean difference during the migration of a Ni atom in different matrices.[6]

Fig. 2.8. Structure : severe lattice distortion effect (assuming BCC structure).[5]

Fig. 2.9. (a) XRD analysis of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ alloy system; ∇ FCC phase, and \blacklozenge BCC phase, (b) Vickers hardness and total crack lengths of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ alloy system with different

Al contents (x values).[7, 8]

Fig. 2.10. Empirical rules of alloy design for multi-component system. [5]

Fig. 3.1. TEM (FEI Tecnai F20) in KIST.

Fig. 3.2. Electro-Static Levitation (ESL in KRISS).

Fig. 4.1. Rare earth element based BMGs : (a) Increased glass forming ability with addition of second rare earth elements in ternary rare earth element based BMG[9, 10], (b) Physical and chemical properties of high entropy alloys[9, 11, 12] (E : Young's modulus, G : shear modulus, K : bulk modulus, ρ : density, H_v : Vicker hardness, μ_{eff} : effective Bohr magnetron moment for rare earth elements), (c) Phase diagram of Er-Gd alloys showing complete solid solution.

Fig. 4.2. Alloy design of rare earth element based high entropy bulk metallic glasses.

Fig. 4.3. Atomic radius and melting enthalpy between constituent elements in $\text{RE}^{(1)}_{36}\text{RE}^{(2)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ BMG systems.

Fig. 4.4. Alloy design for $\text{RE}^{(1)}_{18}\text{RE}^{(2)}_{18}\text{RE}^{(3)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ high entropy bulk metallic glass systems.

Fig. 4.5. DSC traces of $\text{RE}^{(1)}_{36}\text{RE}^{(2)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ BMG alloys.

Fig. 4.6. XRD results of as-spun $\text{RE}^{(1)}_{36}\text{RE}^{(2)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ alloys.

Fig. 4.7. Glass formation in $\text{RE}^{(1)}_{36}\text{RE}^{(2)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ bulk samples with 2 mm diameter.

Fig. 4.8. DSC traces of $\text{RE}^{(1)}_{18}\text{RE}^{(2)}_{18}\text{RE}^{(3)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ HE-BMG for as-spun samples.

Fig. 4.9. X-ray diffraction pattern of $\text{RE}^{(1)}_{18}\text{RE}^{(2)}_{18}\text{RE}^{(3)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ HE-BMG for ball samples.

Fig. 4.10. DSC traces for $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ HE-BMG.

Fig. 4.11. X-ray diffraction pattern for $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ high entropy bulk metallic glass.

Fig. 4.12. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image and corresponding selected area diffraction pattern (SADP) (inset) of $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 5 mm bulk sample showing fully amorphous structure.

Fig. 4.13. TG/DSC traces of $\text{RE}^{(1)}_{18}\text{RE}^{(2)}_{18}\text{RE}^{(3)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ HE-BMG for bulk samples.

Fig. 4.14. Relation between ΔH^{chem} and S_{σ}/k_B for the BMG forming alloy system.[44]

Fig. 4.15. (a) Reduced elastic modulus, (b) nano-hardness and (c) yield strength by nanoindentation in rare earth element based high entropy bulk metallic glasses.

Fig. 4.16. First pop-in behavior in rare earth element high entropy bulk metallic glass system.

Fig. 4.17. Serrated flow for rare earth element based high entropy bulk metallic glasses.

Fig. 5.1. Effect of δ , ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , $\Delta\chi$, VEC on phase stability in multi-component alloys. [13]

Fig. 5.2. Correlation between elastic property and fragility in bulk metallic glass system.[14]

Fig. 5.3. Cooling curve for (a) $\text{Er}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ BMG system (b) $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ HE-BMG system.

Fig. 5.4. (a) DSC traces showing the annealing conditions (680 K and 686 K) and (b) X-ray diffraction patterns of as-spun and heat treated ribbons.

Fig. 5.5. (a) BF TEM, (b) SADP, (c) HAADF STEM image, (d) EDS quantification result of as-spun $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ high entropy bulk metallic glasses.

Fig. 5.6. (a) BF TEM image, (b) magnified BF TEM image, (c) SADP for aperture with a diameter of 130 nm (d) indexing result of $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ as-spun sample annealed at onset temperature.(680K)

제 1 장 서론

최근 지구 온난화로 인한 자연재해의 증가와 자원가격 폭등으로 인해 전 세계적으로 환경 및 에너지 절약 문제에 대한 관심이 고조됨에 따라 화석 연료 위주의 에너지 발전 방식에서 벗어난 새로운 친환경 고효율의 에너지원에 대한 요구가 커지고 있으며, 미래의 핵심기술인 항공 우주 및 심해저 설비 등 휴먼존을 확장하기 위한 방안으로 극한 환경에서도 상온에서의 특성을 유지할 수 있는 신소재개발의 필요성이 대두되고 있다. 기존의 합금 연구는 합금의 상에 첨가 원소의 개수를 제한하였으므로 특성의 한계를 보이며 이로 인해 다성분계 합금 시스템의 개발이 대두되고 있지만, 상태도가 복잡하고 데이터베이스가 부족하여 합금의 특성을 예측하기 어려우므로 다성분계 합금 시스템 개발 및 특성 규명에 대한 기존 연구가 미비한 실정이다. 하지만 최근에 들어 첨단 신소재 개발에 대한 사회적 요구로 기존 합금 시스템에서 패러다임을 전환하여 새롭게 개발된 다성분계 합금시스템인 금속 비정질 합금, 하이엔트로피 합금, 검메탈 등이 부각되고 있다.

금속 비정질 합금은 규칙적인 원자 배열 및 격자를 갖는 결정성 금속 재료와는 달리 불규칙한 원자 배열 때문에 결함이 정의되지 않고, 따라서 비정질 합금만의 고유한 물리적, 화학적 특성을 가진다. 이러한 금속 비정질 합금은 고강도, 고탄성, 내식성, 내마모성 등 우수한 특성을 가져서[15] 순수과학과 공학적 측면에서 모두 매력적인 재료로써 많은 관심을 받고 있다[16].

검메탈은 준안정 β -Ti 합금에 속하며 $Ti-12Ta-9Nb-3V-6Zr-O$

등의 조성이 있고 이는 합금 원소의 평균 원자가 전자수가 4.2를 만족하는 조건 하에서 제조 가능하다. 검메탈은 낮은 탄성 계수와 높은 강도로 인하여 초탄성과 초소성 거동을 보이고 냉간 가공 후 높은 탄성 한계와 항복 강도, 비선형적 탄성 변형과 비가공경화가 나타나며 전위와 쌍정 없이 giant fault에 의해 큰 소성 변형을 보인다.[17]

하이엔트로피 합금은 5개 이상의 합금 원소가 유사한 원자 비율로 첨가되어 재료 내에 높은 혼합 엔트로피가 유발되므로 금속간 화합물을 형성하기 보다는 단순한 고용체를 형성한다. 또한 하이엔트로피 합금은 큰 격자 변형과 나노 구조로 인하여 매우 높은 강도를 가지며 고온에서도 안정한 경향성을 보인다.[18, 19]

희토류 원소는 원소 간의 화학적 성질이 유사하고[20, 21] 원소 상태에서는 높은 반응성을 가지므로 희토류 혼합물의 상호분리, 단일 금속원소로의 분리, 고순도 정제가 용이하지 않아 희토류 원소계 합금의 개발 및 특성 규명은 타 재료분야에 비해 지연되어 왔다. 최근에 들어 재료 기술의 발달과 범세계적인 환경 및 에너지 절약 문제에 대한 고조된 관심으로 인해 희토류 원소를 포함하는 신소재 개발 및 특성에 대한 연구가 주목 받고 있다.

따라서 본 연구에서는 다성분계 신소재인 벌크 비정질 합금의 합금 설계법과 하이엔트로피 합금의 합금 설계법을 접목시켜 신개념 희토류 원소 계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금을 개발하고자 하였으며, 새롭게 개발된 합금의 특성을 규명하고자 다양한 열분석과 기계적 평가를 수행하였다. 이와 더불어, 비교군인 3성분계, 4성분계 희토류 계 벌크 비정질 합금과 개발된 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 열역학적 성질을 규명하기 위하여 fragility 개념을 도입하여 설명하고자 하였다. 또한, 하이엔트로피 합금의 대표 특성인 낮은 확산 속도에 초점을 맞추어 희토

류 원소계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 안정 액상과 준안정 고상 상태로부터의 결정화 거동을 투과전자 현미경과 정전기공중부양 장치를 이용하여 분석하였다.

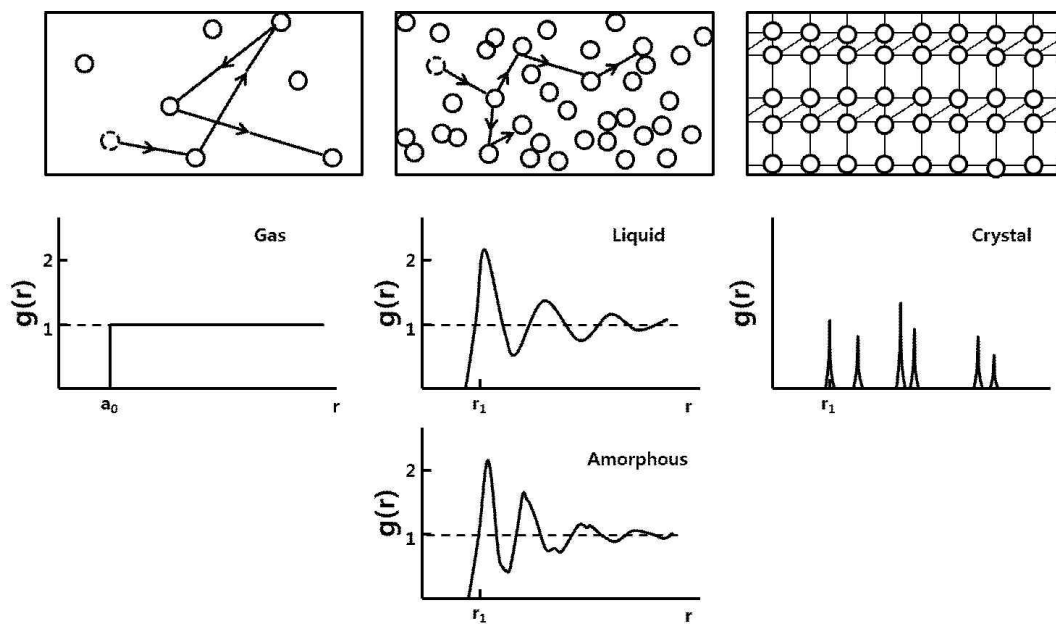
제 2 장 이론적 배경

제 1 절 벌크 비정질 합금

1. 정의 및 특성

일반적으로 대부분의 고체 재료는 결정 구조를 가진 결정상의 집합체로 되어 있으며 결정은 3차원 공간에서 장범위에 걸쳐 원자가 주기적으로 같은 배열을 갖는 고체이다. 이 때 각 원자는 결정격자 내 하나의 자리를 차지하고 있으며 결정격자는 장범위 병진 주기성을 가지고 있다. 반면에 액상은 열 진동에 의해 병진 주기성이 부족한 무질서한 원자 배열을 가지며 액상의 무질서도는 원자들 간의 접근이 원자 자신의 고유한 직경 이내로는 불가능하고 여분의 원자를 위한 공간이 존재하지 않으므로 액상은 무질서한 동시에 조밀한 구조를 갖는다. 용융된 금속을 $10^5 \sim 10^6$ K/sec 이상으로 급냉하면 Fig. 2.1. 에서 볼 수 있듯이 금속은 원자가 규칙적으로 배열되지 못하고 무질서한 상태로 응고되는 데 이러한 상태를 비정질 (Amorphous) 구조라고 한다.

Fig. 2.1. Schematic diagram of atomic distribution in crystalline solid, liquid, amorphous, gas state.[2]



금속 비정질은 금속 원소들로 구성된 고온의 액상을 급냉하여 얻은 무질서한 구조의 준안정상이며 비정질 상을 형성시키고자 하는 경우 녹는점과 유리전이 온도 사이 구간인 과냉각 액체 영역에서 결정상의 핵생성 및 성장 반응을 억제해야 한다. 비정질 형성능은 특정 조성의 합금이 얼마나 용이하게 비정질 상을 형성하는 지에 대한 지표로서 이는 조성에 의해 크게 좌우되며 연속 냉각 변태 곡선 혹은 시간-온도-변형 곡선으로부터 임계 냉각속도(R_c)를 계산하여 직접적으로 평가할 수 있지만, 조성에 따라 용탕의 점성이나 용해 잠열 등의 물성치가 다르므로 일반적으로 이와 상관관계가 밝혀진 비정질 형성 최대 직경($D_{c,max}$)를 이용하여 재료의 비정질 형성능을 평가한다.[2] 다성분계 합금에서 (1) 3가지 성분 이상을 포함하는 다성분계 시스템, (2) 주요 구성 원자들 사이에 12% 이상의 커다란 원자 반경 차이, (3) 구성 원자들 사이에 커다란 음의 혼합열 관계를 만족할 때 액상이 상대적으로 조밀 충전 구조를 가지므로 금속 비정질 합금이 형성되기 용이하다. 또한 금속 비정질 합금은 이러한 조건 하에서 고체/액체 계면 간의 에너지가 증가하여 결정상의 핵 생성을 억제하고 낮은 원자 확산도가 결정상의 성장 반응을 방해함으로써 결과적으로 높은 비정질 형성능을 가지게 된다. 최근 전 세계적으로 관련 소재에 관한 활발한 연구를 통해 기존에 Pd, Zr 등 귀금속 원소계 합금 시스템에 국한되어 있던 우수한 비정질 형성능을 가지는 합금 시스템이 Fe, Mg, Ti, Cu 등 상용 합금계 벌크 비정질 합금으로 확대되어 향후 활발한 산업적 응용이 예상된다.

2. Fragility

fragility는 온도 변화에 따른 액상 구조의 민감도에 대한 지표로 fragility index, m 을 통하여 수치화 할 수 있다. [22]

$$m = \frac{d[\tau(T)]}{d(T_g/T)} \Big|_{T=T_g} = \frac{\partial \log \eta}{\partial (T_g/T)} \Big|_{T=T_g}$$

여기서, τ 는 온도에 의존하는 relaxation 시간, T_g 는 유리 천이 온도이며 η 는 점도를 의미한다.

Angell에 따르면 액상은 strong 혹은 fragile 로 나눌 수 있으며 [23] strong glass 는 공유 결합을 기반으로 하여 유리천이온도에서 구조 변화가 적으며 과냉각 액체 영역에서 상대적으로 낮은 엔트로피 값을 가진다. 반면에 fragile glass는 비선형적 결합 즉, Van der Waals 결합을 가지며 유리천이온도에서 상대적으로 큰 자유 부피를 가지고 과냉각 액체 영역에서 상대적으로 높은 엔트로피를 갖는다. [3]

비정질 합금이 형성될 때 strong glass 에서는 온도에 따른 relaxation 시간 변화가 Arrhenius 거동과 유사하게 나타나며 fragile 비정질 합금에서는 이와 매우 다르게 나타난다. fragility는 액상을 분류하는 지표로서 온도에 따른 액상 구조의 변화가 얼마나 민감한지에 대해 나타낸 것으로서 열역학적, 속도론적 방법으로 모두 구할 수 있다.

2.1. Thermodynamic fragility

Adam-Gibbs model 은 액상의 열역학적 특성으로서 엔트로피와 속도론적 특성과 연관되는 활성화 에너지를 정량적으로 제시하였으며 이는 두 액상의 배열 사이의 전이 확률을 기반으로 한다. 전이 확률은 shear stress relaxation time τ_s 에 반비례하고 점도와 shear stress relaxation time 은 비례하므로 점도의 온도 의존성은 Adam-Gibbs 식으로 표현할 수 있다. [24]

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{A}{TS_c(T)}\right)$$

여기서, $S_c(T)$ 는 액상의 혼합 엔트로피이며 상수 A 는 $\Delta\mu s^*/k_B$ 로 주어지며 $\Delta\mu$ 는 cooperative rearrangement를 방해하는 포텐셜 에너지, s^* 는 cooperatively relaxing region이 최소가 될 때의 엔트로피를 말한다. $S_c(T)$ 는 보통 과냉각 액체와 결정상 사이의 엔트로피 차이 ΔS^{lx} 로 생각할 수 있으며 이는 과냉각 액체 영역과 결정상 사이의 비열 용량 (Specific heat capacity)와 용해열을 측정함으로써 얻을 수 있다. [24]

$$S_c(T) = \Delta S^{lx}(T) = \Delta S_f - \int_T^{T_m} [C_p^l(T) - C_p^x(T)] d(\ln T)$$

여기서, ΔS_f 는 용해 엔트로피, T_m 은 녹는점 혹은 eutectic 온도, C_p^l 과 C_p^x 는 액상과 결정상 각각의 비열 용량을 말한다.

더불어, Adam-Gibbs model 은 액상의 엔트로피의 온도 의존성에 대한 열역학적 fragility를 측정하는 데 사용될 수 있으며 이는 속도

론적 fragility 와 연관될 수 있다. [24]

2.2. Kinetic fragility

점탄성 재료의 응력 relaxation에 대한 Maxwell relaxation을 가정하면 합금의 구조가 relaxation되는 시간은 점도에 비례하므로 fragility index는 다음과 같이 나타낼 수 있다.[25]

$$m = \frac{\partial \log \eta}{\partial (T_g/T)} \Big|_{T=T_g}$$

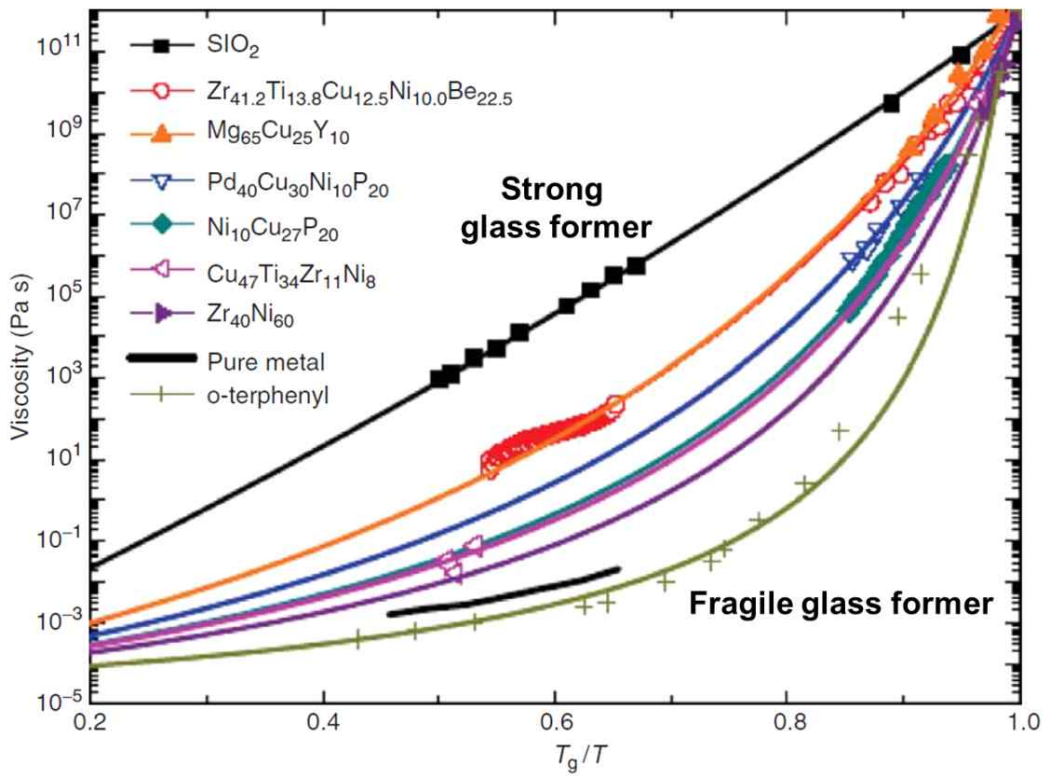
금속, 세라믹, 고분자에서 모두 비정질 상이 얻어질 수 있고 일반적으로 점도는 로그 단위로 표시된 점도와 온도의 역수 그래프로 표현되며 이는 비정질의 종류에 따라 크게 의존한다. 따라서 모든 시스템을 비교할 수 있는 일반화된 온도 단위를 필요로 하므로 일반적으로 x 축 단위로 유리 천이 온도를 측정 온도로 나눈 T_g/T 을 도입하여 온도에 따른 점도 변화를 관찰한다. Fig. 2.2. 에 나타난 것처럼 액상의 fragility는 Arrhenius 거동에서 벗어난 정도 즉, 위 식에서 fragility index는 T_g 근처에서 $\log \eta$ 와 T_g/T 의 기울기로 계산할 수 있다.

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

Fragile한 액상의 과냉각 액체 영역은 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 식에 의해 근사 될 수 있으며 여기서 η_0 는 점도의 고온 한계 값,

T_0 는 VFT 온도, B 는 온도에 무관한 상수이다

Fig. 2.2. Angell plot comparing the viscosities of different types of glass forming liquids.[3]



3. 비정질 형성능 평가인자

일반적으로 비정질 형성능은 비정질 형성을 위한 임계 냉각속도 (R_c)와 비정질 형성 최대 직경(D_{max})을 이용하여 수치화할 수 있지만 비정질 형성능을 더 용이하게 평가하고 예측하기 위하여 다양한 비정질 형성능 평가 인자들이 제안되어 왔다.

3.1. T_{rg} parameter (Reduced glass transition temperature)

T_{rg} 는 무차원 환산 유리전이온도로 T_g/T_l 로 계산되며 일반적으로 T_{rg} 값의 증가는 핵생성 속도와 성장 속도를 감소시킴으로써 더 낮은 냉각속도 하에서도 액상의 구조가 유지될 수 있도록 한다.

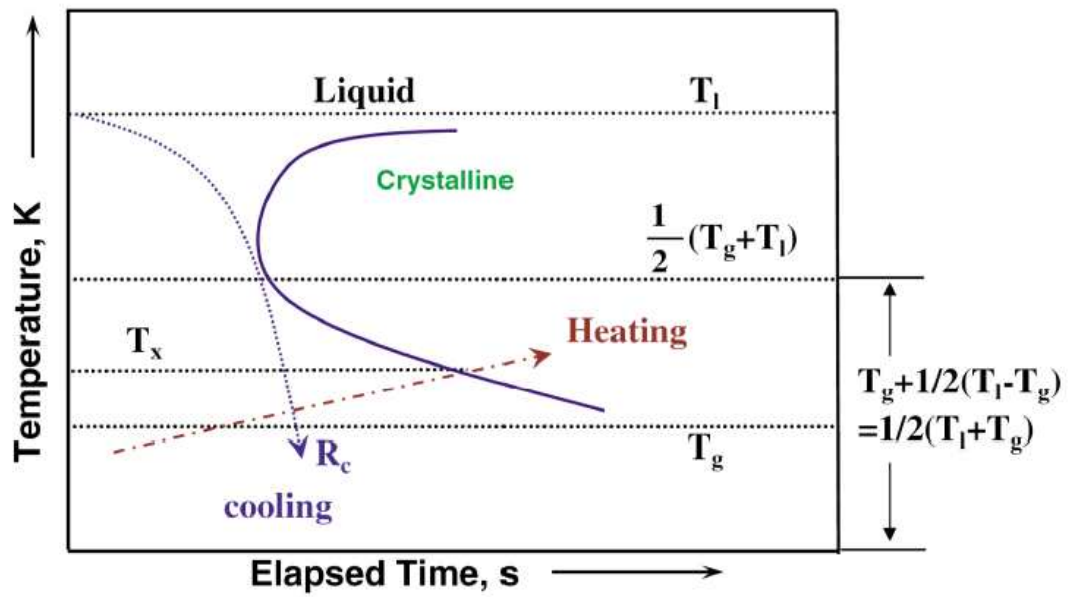
3.2. γ parameter

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l}$$

로 표현되는 γ 인자는 비정질 형성능에 관한 열역학적 관점과 동력학적 관점을 동시에 반영하므로 다양한 비정질 합금에 대한 상대적인 비정질 형성능을 효과적으로 대변한다. 부연하면, Fig.2.3. 에서 확인할 수 있는 것처럼 비정질 형성의 열역학적 관점에서 평형 액상과 준안정 액상의 안정성을 나타내는 $(1/2)(T_g+T_l)$ 로 표현될 수 있으며 이는 TTT 곡선에서 결정화 곡선의 끝점과 관련된 온도 축의 평균값을 나타

낸다. 또한 비정질 형성의 동역학적 관점에 관해 TTT 곡선에서 T_x 는 시간축의 위치를 반영하는 결정화에 대한 상대적인 저항성으로 생각할 수 있으며, 따라서 γ 인자는 비정질 형성과 관련된 열역학적 및 속도론적 관점을 모두 고려하였으므로 정확한 비정질 형성능 예측 및 평가가 가능하다.[26]

Fig. 2.3. TTT curve containing physical meaning of γ parameter.[4]



제 2 절 하이엔트로피 합금

1. 정의

기존의 다성분계 합금 시스템은 보통 하나의 주 원소에 의해 재료의 전체적인 특성이 결정되지만 5개 이상의 합금 원소가 5~35 at%로 첨가되는 하이엔트로피 합금은 다성분 원소가 유사한 원자 비율로 모두 주 원소로서 포함되므로 재료 내에 높은 혼합 엔트로피를 유발하는 것을 특징으로 한다.(Fig. 2.4.) 이러한 하이엔트로피 합금은 아래에 기술한 바와 같이 열역학적 관점, 속도론적 관점, 구조적 관점, 다성분 합금화의 특성으로 나누어서 4 가지의 주요한 특징으로 설명할 수 있다.

2. 특성

2.1. 열역학적 관점 : 높은 혼합 엔트로피 효과

Gibbs phase rule 은 여러 개 상이 평형을 이루고 있는 계의 자유도 수를 정하는 법칙으로 J.W. Gibbs 에 의해 처음으로 발표 되었다. 계의 자유도 (Degree of freedom) F는 계가 평형 상태에 있을 때, 이 계의 상태를 정확히 기술하기 위하여 정해 주어야 하는 환경 변수의 개수라고 정의되며 이는 환경 변수의 총 수보다 적고, 계를 구성하는 수를 P, 독립 성분의 수 즉, 합금 원소의 갯수를 C으로 할 때 다음과 같이 주어진다.

$$F = C + 2 - P$$

일반적으로 압력은 일정한 상태를 가정하며 위 식을 다시 표현하면 다음과 같다.

$$F = C + 1 - P$$

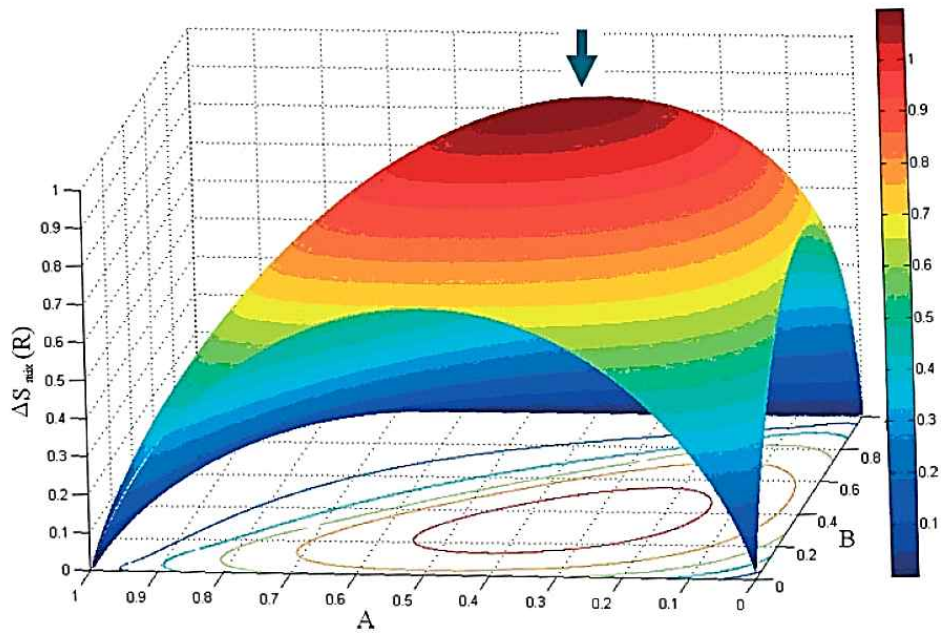
따라서, 합금 내에 생성될 수 있는 최대 상의 개수 P_{\max} 는 $C+1$ 이지만 하이엔트로피 합금에서는 금속 간 화합물을 형성하기 보다는 FCC 혹은 BCC 와 같은 간단한 고용체를 형성하기 때문에 Gibbs phase rule 에서 허용하는 최대 평형 상의 개수보다 매우 작은 평형 상의 개수로 존재한다.

깁스 자유 에너지 ΔG_{mix} 는 $\Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$ 로 표현할 수 있으며 ΔH_{mix} 는 혼합 엔탈피, ΔS_{mix} 는 혼합 엔트로피, T 는 절대 온도이다.

여기서, R 은 기체 상수($8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$), c_i 는 첨가 원소의 몰 수, n 은 합금 원소 종류의 개수이며 Fig. 2.5. 에서 볼 수 있듯이 합금 원소들이 모두 같은 원자 비율로 합금을 구성할 때 혼합 엔트로피 값이 최대가 된다.

높은 혼합 엔트로피는 깁스 자유 에너지를 크게 낮추고 결과적으로 배열 혹은 편석되려는 경향을 억제시키므로 응고 시 금속 간 화합물 혹은 다른 ordered phase 보다 무질서한 고용체가 더 안정해져 합금 내에 용이하게 형성된다.[27] 이러한 원리로 하이엔트로피 합금은 다성분 원소 합금계에서 흔히 볼 수 있는 중간상이나 금속간 화합물을 형성하기 보다는 FCC 혹은 BCC 와 같은 단순한 고용체를 형성하며, 높은 온도에서도 안정한 상을 유지하는 등 기존의 다성분계 합금 시스템과는 다른 독특한 특성을 나타낸다.

Fig. 2.5. Illustration of the ΔS_{mix} for ternary alloy system.[5]



2.2. 속도론적 관점 : 느린 확산 속도

하이엔트로피 합금의 느린 확산 속도는 고온에서의 우수한 강도에 기여하고 높은 고온 안정성을 가지게 하며[28] 낮은 상변태 속도로 인한 나노 결정상 및 나노 구조 복합체를 형성하게 하므로 독특한 특성 구현에 매우 중요하다.

일반적으로 다성분계 합금의 고용 강화는 강도의 증가와 softening 에 대한 저항성에 모두 기여하며, 슬립 (slip) 이 일어나는 온도 이하에서 슬립 변형에 대한 더 큰 저항성을 가지는 것이 알려져 있다. 특히, 하이엔트로피 합금은 고온에서도 기지가 여전히 높은 농도의 용질 원자들에 의해 강화되어 있기 때문에 큰 고온 강도와 높은 고온 안정성을 가질 수 있다. 또한 고온에서의 변형 거동은 주로 확산에 의해 나타나기 때문에, 고농도의 용질원자들로 구성된 다성분계 고용체는 기지 내 공공(vacancy)의 농도가 제한되고 구성 원자들과 쉽게 반응하여 공공 주위의 변형 에너지를 감소시킴에 따라 공공의 이동을 어렵게 하므로 결과적으로 creep 변형에 대한 저항성이 커진다. [28] 하이엔트로피 합금 기지 내 원자들은 앞서 설명한 고용 강화된 고용체의 느린 확산 속도와 상대적으로 커다란 음의 혼합열 관계를 갖는 합금 원소들에 의해 합금 내에 나노 결정상이 석출될 수 있으며 이러한 나노 복합체의 형성은 합금의 기계적 강도를 더욱 증가시키고 열적 안정성을 향상시킨다.[29] 특히, 하이엔트로피 합금은 기존의 합금 시스템과 달리 각 원자들이 모두 용질 원자로 작용하며 이 때, 5개 이상의 주 원자들이 고용체 내에 존재 하므로 각 원자 위치는 대체로 서로 다른 원자들에 의해 둘러싸여 있다. 따라서 각각의 위치는 서로 다른 결합 배열과 서로 다른 격자 위치 에너지를 가지게 되며, 공공의 형성 및 이동 엔탈피는 국부적인

원자들 간의 상호 관계와 연관되어 있으므로 각각에 대한 엔탈피들은 한 원자 자리에서 다른 자리까지 연속적으로 변하게 된다. 격자 위치 에너지 변화는 diffusion kinetics를 변화시킬 수 있으며 이러한 격자 위치 에너지의 차이는 낮은 포텐셜 영역으로 국부적으로 편향된 원자들을 이동하게 한다.

서로 다른 온도에서 열처리를 한 후 확산쌍으로부터 얻은 확산 계수에 대한 온도 의존성에 관한 그래프에서 기울기로부터 각 기지에서 확산에 대한 활성화 에너지, Q 를 계산할 수 있으며 이는 일반적으로 기지의 용융점과 선형적으로 연관되어 있기 때문에 보정된 활성화 에너지로서 Q/T_m 을 사용할 수 있다. Fig. 2.6. 에서 볼 수 있듯이 하이엔트로피 합금 CoCrFeMnNi 를 기지로 할 때 각 원소들의 확산 계수 값은 일반 상용합금 기지에 비해 상대적으로 작으며, 따라서 이에 대응되는 Q/T_m 값은 상대적으로 큰 값을 가지며, 이는 하이엔트로피 합금이 다른 합금 시스템에 비해 상대적으로 느린 확산 속도를 갖는 것을 의미한다.

Fig. 2.7. 은 순금속, F-Cr-Ni, 하이엔트로피 합금 CoCrFeMn_{0.5}Ni에서 Ni 원자가 확산되는 동안 격자 포텐셜 에너지와 이의 평균 값 차이의 변화를 도식으로 나타낸 그림으로, 이 그림에서 알 수 있듯이 다성분계 합금 시스템에서의 높은 보정된 활성화 에너지 (Q/T_m) 값은 격자 위치 간의 격자 포텐셜 에너지 fluctuation 에 기인하며 순 금속의 포텐셜 에너지 평균 차이는 0 이지만 하이엔트로피 합금의 경우 평균 값 차이가 최대값을 갖는다.[6] 부연하면, 하이엔트로피 합금에서 낮은 격자 포텐셜 에너지를 갖는 격자 위치들은 trap 으로 작용하여 원자의 확산을 방해하고 그 결과로써 하이엔트로피 합금이 큰 격자 포텐셜 에너지 fluctuation을 가지게 되어 Q/T_m 값이 증가하므로 하이엔트로피 합금내의 구성 원자들은 느린 확산거동을 나타내게 된다.

Fig. 2.6. Temperature dependence of the diffusion coefficients for Cr, Mn, Fe, Co and Ni in different matrices.[6]

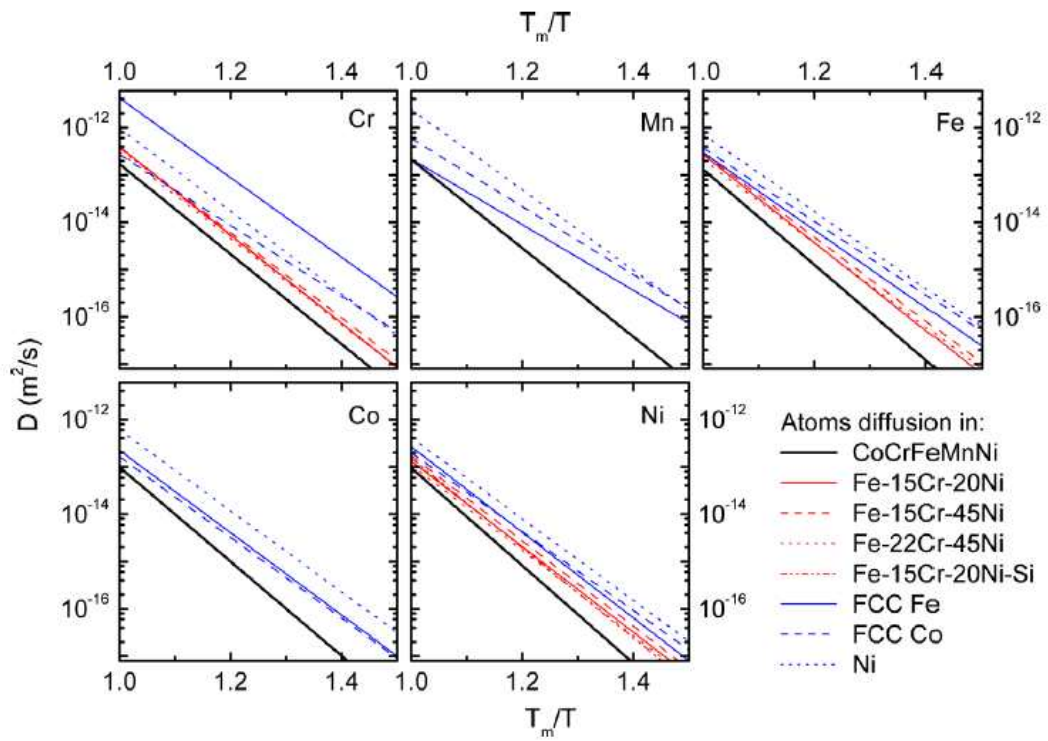
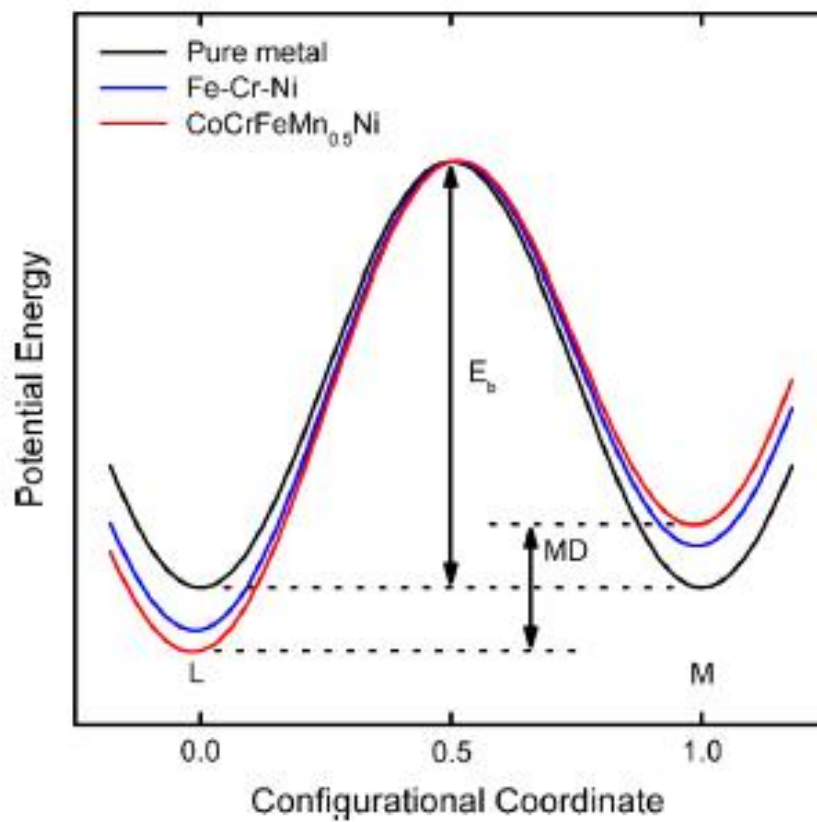


Fig. 2.7. Schematic diagram of the variation of lattice potential energy and mean difference during the migration of a Ni atom in different matrices.[6]

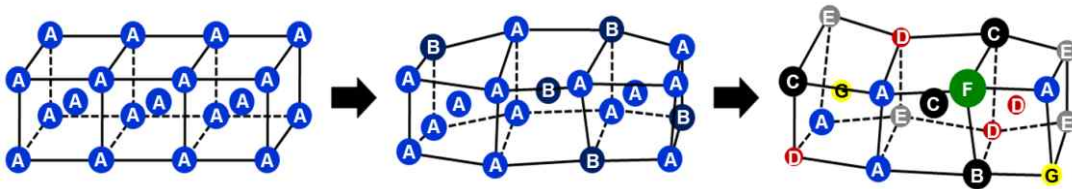


2.3. 구조적 관점 : 커다란 격자 변형 효과

재료의 열역학적 관점에서 고용체는 일반적으로 상태도에서 양 쪽 끝에서 형성되지만 ordering된 중간상은 상태도의 가운데 영역에서 형성된다. 이성분계 합금 시스템에서 이종 원소들 간의 고용도를 설명한 Hume-Rothery rule 에 따르면 합금 내에 고용체를 형성하기 위해서는 15% 이하의 구성 원자 크기 차이와 작은 전기 음성도 차이 혹은 0에 가까운 혼합열 관계를 가져야 하며, 이종 원소 간에 큰 전기 음성도 값을 가지면 고용체를 형성하기 보다는 화합물을 형성하기 용이해진다.

하이엔트로피 합금은 일반적인 합금보다 주 원소의 개수가 더 많은데 반해 각각의 구성 원소들이 고용체를 형성하기 위해 격자에 위치에 위치할 확률은 같으므로 이성분계 시스템에 제한된 Hume-Rothery rule 의 경우에 한정되지 않는다. 따라서 각 구성 원소들은 용질 원자로 간주될 수 있으며 이와 더불어 Fig. 2.8. 에서 볼 수 있듯이 구성 원소 간의 큰 원자 반지름 차이에 기인한 심한 격자 변형을 동반하며 이는 기계적, 물리적, 화학적 특성에 크게 영향을 준다.[30] Fig. 2.8. 은 BCC 구조를 가진 단일 원소 고용체에서 하이엔트로피 합금의 고용체까지 구성 원소의 개수가 증가함에 따라 재료의 격자 변형량이 증가하는 거동의 개략도를 보여준다.

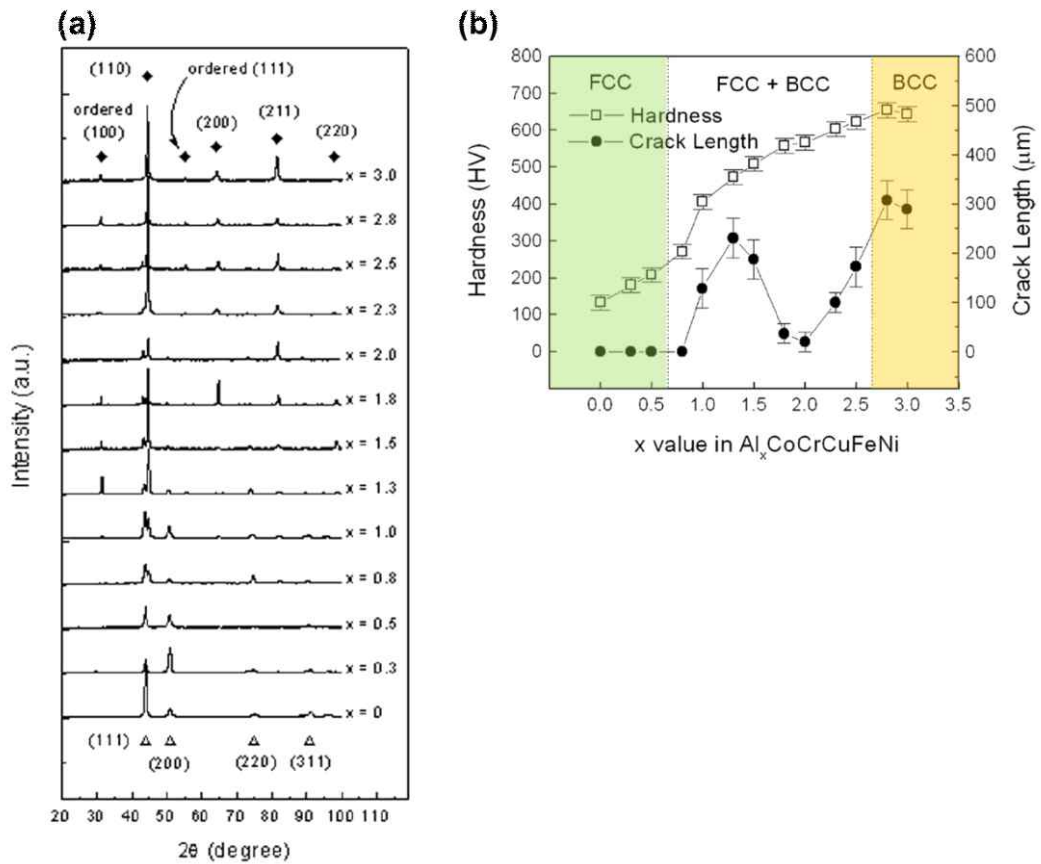
Fig. 2.8. Structure : severe lattice distortion (assuming BCC structure) [5]



2.4. 다성분 합금화의 특성 : Cocktail 효과

다성분계 고용체는 서로 다른 원소 사이의 상호 작용이 rule of mixture 에서 추가적인 효과를 준다는 점에서 독특한 원자 단위 복합체의 특성을 보일 수 있다.[30] Fig. 2.9. 에서 볼 수 있듯이 Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni 하이엔트로피 합금은 첨가 원소에 따라 합금 내에 석출되는 구조가 다르다. 부연하면, $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ 하이엔트로피 합금은 FCC 구조를 가지지만 Al이 더 첨가되면 BCC 상이 석출되며 Cr 첨가 시에도 BCC 상의 회절 강도가 더 커지는 것으로 Al과 Cr 은 BCC 상의 형성을 촉진시키는 것을 알 수 있다. 반면에 $AlCoCrCuFeNi_{0.5}$ 하이엔트로피 합금에서 Ni 비율을 더 증가시키면 FCC 상의 비율이 증가하는 것을 알 수 있으며 이는 Cu, Ni 의 경우도 성립하므로 Co, Cu, Ni 은 FCC 상의 형성을 촉진시킨다. 이와 같이 하이엔트로피 합금에서는 첨가 원소의 종류와 첨가 비율에 따라 합금의 구조가 민감하게 변할 수 있으며 이는 합금의 특성 특히, 기계적 특성에 큰 영향을 미친다. [31] 이와 더불어, 다성분화 원소 고유의 특성이 단일 고용체 내에서 재료의 전체 특성에 반영되어 다성분 원소의 특성이 칵테일 효과로 구현되는 독특한 특징을 나타내게 된다. 이러한 특성은 향후 단일원소 기반 상용합금에서 구현하기 어려웠던 다기능 특성을 부여하는 신합금 개발에 중요한 한 축을 담당하는 신소재로 하이엔트로피 합금이 자리매김할 수 있음을 의미한다.

Fig. 2.9. (a) XRD analysis of $Al_xCoCrCuFeNi$ alloy system; ∇ FCC phase, and \blacklozenge BCC phase, (b) Vickers hardness and total crack lengths of the $Al_xCoCrCuFeNi$ alloy system with different Al contents (x values)[7, 8]



제 3 절 하이엔트로피 벌크 비정질 합금

대표적인 다성분계 합금 시스템인 벌크 비정질 합금과 하이엔트로피 합금을 합금 설계법 차이로 비교해보면, 벌크 비정질 합금은 3 개 이상의 합금 원소로 구성되어 있으며 일반적으로 하나의 합금 원소가 50% 이상으로 첨가되어 있고 각각의 원소들 간의 원자 크기 차이는 12% 이상으로 매우 크며 구성 원소 간의 큰 음의 혼합열 관계를 갖는다. 반면에, 하이엔트로피 합금은 5 개 이상의 원소가 유사 비율로 이루어져 있으며 12% 이하의 원자 크기 차이를 가지며 각 원자 간 혼합열은 거의 0의 값을 갖는다. 본 연구에서는 이러한 차이점을 가진 하이엔트로피 합금의 합금 설계법과 벌크 비정질 합금의 설계법을 접목시켜 하이엔트로피 벌크 비정질 합금을 개발하고 그 특성을 기존 벌크 비정질 합금과 비교함으로써 대표적 다성분계 합금 시스템인 벌크 비정질 합금과 하이엔트로피 합금에 대해 이해의 폭을 넓히고자 하였다.

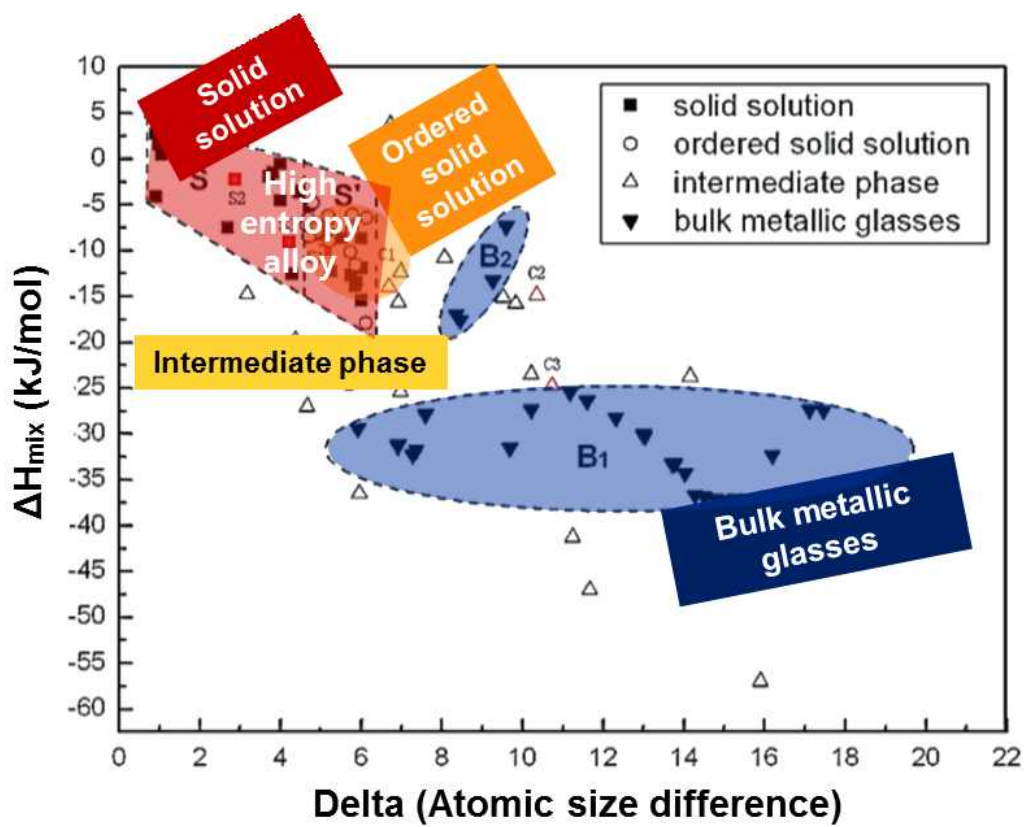
최근에 이러한 관점에 기반하여 5 개 이상의 합금 원소가 같은 비율로 첨가된 하이엔트로피 합금의 합금 설계법을 벌크 비정질 합금 개발에 활용하여 주기율표 상에서 유사한 화학적 특성을 가진 구성 원소를 치환함으로써 Pd-Pt-Cu-Ni-P 하이엔트로피 벌크 비정질 합금이 개발되었다. 부연하면, 비정질 형성 최대 직경이 각각 72 mm, 16 mm인 4성분계 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 시스템과 $Pt_{57.5}Cu_{14.7}Ni_{5.3}P_{22.5}$ 시스템을 접목시켜 비정질 최대 직경이 10 mm인 $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$ 계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금이 보고되었다.[32] 이 신합금의 경우, 하이엔트로피 합금의 구성성분 원소비를 가짐에도 비정질 합금의 특성인 과냉각 액체영역이 65 K, reduced glass transition temperature 가 0.71 로 큰 값을 나타내 우수한

비정질 형성능을 가지는 독특한 시스템이다. 특히, 본 합금의 개발자들은 Gibbs 자유 에너지의 관점에서 하이엔트로피 벌크 비정질 합금에서 비정질 상의 안정화 메커니즘을 1) 액상으로부터 응고되어 에너지적으로 안정된 고용체, 2) 냉각 시 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 congruent 응고와 유사하게 하나의 상을 형성하는 과냉각 액체상, 3) Nominal 조성 근처에서 대응되는 중간상 혹은 금속간 화합물의 부재로 설명하고자 하였다.[32]

또한 Zr 계 상용 벌크 비정질 합금 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 과 관련 Ti계 벌크 비정질 합금 $Ti_{32.8}Zr_{30.2}Cu_{5.3}Ni_9Be_{22.7}$ 을 접목시켜 $Ti_{20}Zr_{20}Cu_{20}Ni_{20}Be_{20}$ 하이엔트로피 벌크 비정질 합금이 보고되었으며, [1] 이를 합금 설계 시 고려했던 Zr 계 벌크 비정질 합금과 Ti 계 벌크 비정질 합금과 비교하였을 때 우수한 열적 안정성과 향상된 압축 항복 강도 값을 갖는 것을 확인하였다. 이러한 특성을 나타내는 이유는 Ti-Zr-Cu-Ni-Be 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 다양한 구성 원소들이 비정질 형성시 고용강화 효과를 유발하는 것에 기인하며, 열처리 시 BCC 와 FCC, Ni_7Zr_2 의 다양한 금속간 화합물이 석출되는 것을 통해 간접적으로 비정질 상태에서 열처리 혹은 압축 시험 중 원자들이 이동하기 어려워질 수 있음을 설명하였다. 또한 다성분 원소가 모두 주요 원소로 이해될 수 있는 하이엔트로피 합금의 특성상 Ni 계 벌크 비정질 합금의 높은 열적 안정성과 강도가 반영되어 개발된 Ti-Zr-Cu-Ni-Be 합금 내에서 Ni 농도가 증가함에 따라 원자 간의 결합력이 증가하고 따라서 기존의 Ti 계 혹은 Zr 계 벌크 비정질 합금의 열적 안정성과 압축 항복 강도보다 더 크게 나타날 수 있다.

하지만 앞서 살펴본 기존의 하이엔트로피 벌크 비정질 합금에 대한 연구는 합금 시스템이 metalloid 원소들을 포함하고 있고 개발된

Fig. 2.10. Empirical rules of alloy design for multi-component system. [5]



합금의 다양한 특성 평가가 미비한 실정으로, 관련 합금 개발에 관한 보다 폭넓은 이해를 제공하고자 본 연구에서는 새로운 하이엔트로피 벌크 비정질 합금을 개발하고 그 특성을 체계적으로 규명하고자 하였다.

Table. 2.1. Composition and properties of HE-BMGs as well as some representative Ti- or Zr- based BMGs with good glass forming ability.[1]

Composition (at%)	D_c (mm)	T_g (K)	T_x (K)	ΔT (K)	σ_y (MPa)	Ref.
$Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Ni_{20}$	1.5	658	711	53	1920	[33]
$Zn_{20}Ca_{20}Sr_{20}Yb_{20}(Li_{0.55}Mg_{0.45})_{20}$	3	323	348	25	< 500	[34]
$Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}Mg_{20}Zn_{20}$	~5	353	389	36	< 500	[35]
$Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}Mg_{20}(Zn_{0.5}Cu_{0.5})_{20}$	~5	351	391	40	< 500	[35]
$Er_{20}Tb_{20}Dy_{20}Ni_{20}Al_{20}$	2	-	-	-	-	[35]
$Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$	10	580	645	65	-	[32]
$Ti_{20}Zr_{20}Cu_{20}Ni_{20}Be_{20}$	3	683	729	46	2315	[1]
$Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (Vit1)	>20	625	705	80	1737	[36]
$Ti_{40}Zr_{25}Cu_{12}Ni_3Be_{20}$	>14	601	64	42	1680	[37]
$Ti_{45}Zr_{16}Cu_{10}Ni_9Be_{20}$	10	-	-	-	2105	[38]
$Ti_{32.8}Zr_{30.2}Cu_{5.3}Ni_9Be_{22.7}$	>50	611	655	44	1831	[39]
$Ti_{55}Zr_{10}Cu_9Ni_8Be_{18}$	6	-	-	-	2050	[40]

제 3 장 실험과정

제 1 절 시편의 제작

본 연구에서 사용된 모합금은 Er(순도 99.9%), Gd(순도 99.9%), Nd(순도 99.9%), Y(순도 99.9%), Al(순도 99.999%), Co(순도 99.95%), Ni(순도 99.99%) 원소들을 고순도 아르곤(99.999%) 가스 분위기 하에서 ARC 용해 하였다. ARC 용해 중에 합금 성분의 편석을 없애기 위하여 시료를 반전시키면서 3회 반복하여 용해하였다.

ARC 용해를 통해 준비된 모합금을 기존에 널리 사용하는 급냉 응고법 중 냉각 속도가 비교적 빠른 melt spinning 법 (cooling rate: $10^5 \sim 10^6$ K/s)을 이용하여 리본 형태의 시편을 제조하였다. 이를 위하여 먼저 제조된 모합금을 석영관에 장입한 후 chamber의 진공도를 10^{-6} Torr 정도로 한 후에 약 7~9 kPa의 아르곤 분위기 하에서 고주파 유도 가열을 이용하여 용해하였다. 이 때 용탕은 표면 장력에 의하여 석영관 내에 유지되고 있다가 모합금이 완전히 용해된 후, 석영관과의 반응이 일어나기 전에 석영관을 급속히 강하함과 동시에 약 50 kPa의 아르곤 가스를 가함으로써 용탕을 약 40 rpm로 회전하는 구리 wheel 표면에 분출하여 두께가 약 40 μm , 폭이 약 3 mm인 리본 시편을 제조하였다.

본 실험에서는 합금의 비정질 형성능 평가 및 압축 시험, 점도 측정을 수행하기 위해 1~5 mm 직경, 50 mm 길이를 갖는 봉상 형태의 시편을 구리 몰드를 이용하여 Suction casting 을 통해 제조하였다. 시편 제조를 위하여 고순도 아르곤 분위기 하에서 ARC 용해한 후 진공을 걸

어주어 일정한 흡입력에 의해 금형에 충전시켜 봉상 시편을 제조하였다.

제 2 절 구조 분석

1. X선 회절 분석 (XRD)

급냉 응고된 시편과 각각의 조건에서 열처리 된 시편에서 형성된 상들을 규명하기 위하여 X선 회절기 (Bruker, New D8 Advance)를 이용하여 회절 분석을 수행하였으며 Cu target ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, $K\alpha_1$ 선)을 사용하였다. 전압은 40 kV, 전류는 40 mA의 조건으로 분석을 진행하였으며 X선 회절 스펙트럼은 연속주사 방법으로 2θ 가 $10\sim 80^\circ$ 의 주사범위에서 $2^\circ/\text{min}$ 의 속도로 측정하였다.

2. 투과 전자 현미경 (TEM)

투과전자현미경으로 미세조직을 관찰하기 위하여 급냉 응고된 리본 시편을 기계적 연마한 후 각각의 조건에서 열처리된 리본 시편을 Ion beam miller (Gatan, Model 691)을 이용하여 TEM 시편을 제조하였다. 이 때, Angle statue 는 off 상태를 유지하면서 이온빔의 각도와 에너지는 8° 에서 $3.0\sim 3.2 \text{ keV}$, 6° 에서 $2.8\sim 3.0 \text{ keV}$, 4° 에서 $2.6\sim 2.8 \text{ keV}$ 로 이온빔에 의한 시편 손상을 최소화하기 위해 LN2 냉각 하에 시편을 제조하였다. 준비된 시편은 FEI F20 Tecnai TEM (가속전압 200 kV)을 이용하여 미세조직 및 전자 회절 도형을 관찰하였다.

Fig. 3.1. TEM (FEI Tecnai F20) in KIST



제 3 절 열 분석

1. DSC & TG/DSC

제조된 합금의 유리전이온도, 결정화 온도, 결정화 반응에 대한 엔탈피 변화와 같은 열역학적 값들을 평가하기 위하여 시차주사열량계 (Perkin Elmer, Differential scanning calorimeter, DSC8600)을 사용하여 373~363 K의 온도 범위에서 측정하였다. DSC 분석은 알루미늄 팬에 약 20 mg 정도의 시료를 넣은 후 고순도 아르곤 가스 분위기에서 20 K/min의 일정한 승온 속도로 행하였으며 빈 알루미늄 팬을 reference로 사용하였다.

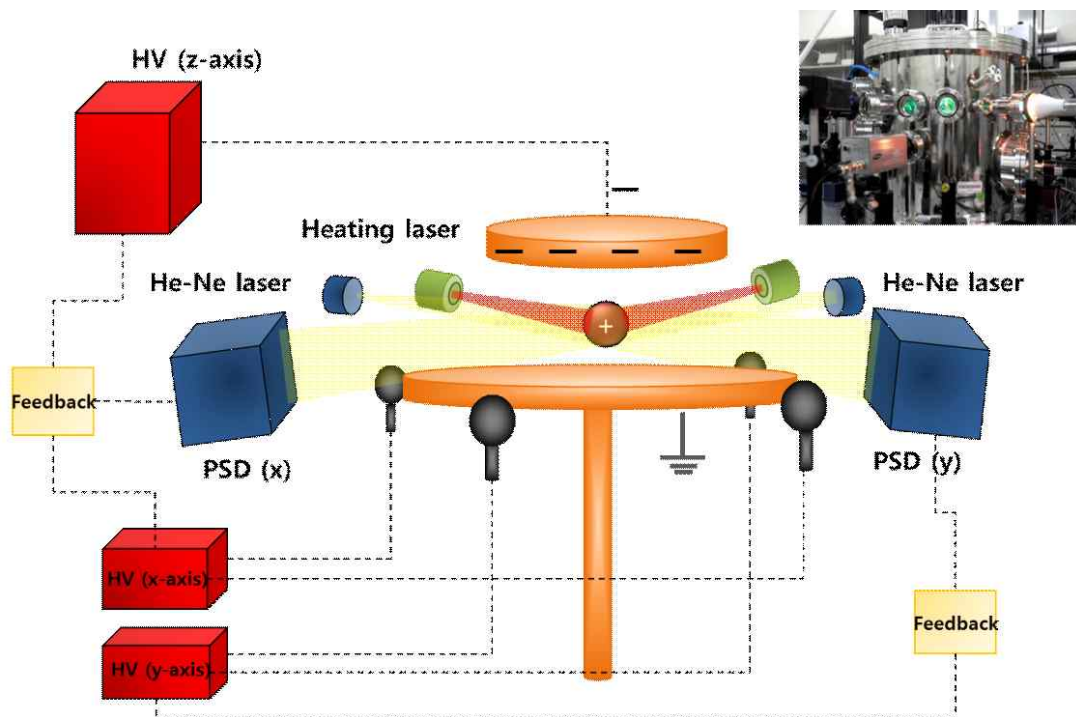
합금의 고온에서의 상변화 즉, 용융 거동을 분석하고 비정질 형성능 평가 인자를 계산하기 위해 TG/DSC (METTLER TOREDO, Thermo-gravimeter/Differential scanning calorimeter)를 이용하여 T_s , T_1 값을 측정하였다. 재료의 측정은 Al_2O_3 도가니에 약 30 mg의 시료를 넣은 후 고순도 아르곤 가스 하에서 10 K/min의 속도로 승온 거동 및 냉각 거동 모두를 측정하였고 furnace 내부는 고순도 질소 가스로 안정화를 시켰다.

2. 정전기 공중 부양 장치 (Electro-Static Levitation, ESL)

정전기 공중 부양 장치는 전기장을 걸어 고체를 공중에 띄우고 레이저를 이용해 재료를 용융점 이상까지 비접촉식으로 가열하며 점차 온도가 올라가면 합금은 빛을 발산하면서 액체로 변하는 데 이 때 비접

촉식으로 공중에 부양된 고온의 액체 물성을 측정한다. 일반적으로 초고온에서는 재료와 재료를 담은 용기와의 반응, 이를 통한 불순물 유입 또는 오염이 발생하지만 이 장치는 이러한 문제를 원천적으로 방지할 수 있어 기존에 제한적이었던 온도 상승 및 순수 물성 연구를 가능하게 한다. 이러한 사실에 기초하여 냉각 과정에서 개발된 합금 고유의 물성을 측정하기 위해서 비접촉 방식으로 고진공 상태를 유지할 수 있는 표준 과학 연구소 이근우 박사팀의 정전기 공중 부양 장치를 이용하여 가열 및 냉각실험을 수행하였다. 부연하면, 개발된 시편의 열물성을 측정하기 위하여 chamber 안에 시편을 넣은 후 약 10^{-7} torr의 고진공 상태를 유지하며 CO₂ laser 를 이용하여 시편에 열을 가한 후 1.55 μm 의 적외선 온도계로 시편의 온도를 측정하였다. 이때, 온도 변화가 시간에 대한 함수로 측정되며 이렇게 얻은 가열 곡선과 냉각 곡선으로부터 유리 천이 온도, 응고온도 등 상변태 양상을 관찰하였다.

Fig. 3.2. Electro-Static Levitation in KRISS [41]



제 4 절 기계적 특성 평가

1. 압축 실험

Instron 압축 시험기를 사용하여 시편의 압축 강도를 측정하였으며, 일축 압축 시험은 일정한 cross head speed 조건에서 초기 변형율을 1×10^{-4} /s로 행하였다. Suction casting 으로 제조된 직경 1 mm의 봉상 시편을 wire cutter로 높이 2.5 mm 로 잘라 1 mm x 2.5 mm 봉상 압축 시편을 제조하였으며 상온에서 파단이 일어날 때까지 시편에 변형을 가하였다.

2. 나노인덴테이션 실험

나노 압입 시험은 매우 미세한 영역의 기계적 성질을 직접적으로 평가할 수 있으며 기존의 경도 시험에서는 한 번의 시험으로 최대 하중에 대한 압흔 크기만 알 수 있었으나 나노 압입 실험의 변위 측정의 원리에 따라 압입 하중에 대응하는 압입 깊이를 연속적으로 측정하여 하중-변위 곡선으로 기록되므로 시험 도중의 변형 거동을 순차적으로 알 수 있다. 또한 하중 제거 (unloading) 곡선은 주로 시편의 탄성 거동을 반영하므로 이를 통해 경도 (Hardness) 및 환산 탄성 계수 (Reduced elastic modulus) 등을 산출할 수 있다. [42]

본 실험에서는 시편의 국소 부분 경도를 측정하고자 Hysitron 사 TI 750 모델의 나노 압입 시험기를 이용하였으며 압입 속도를 1 mN/sec, 최대 하중을 5 mN, 하중 유지 시간 1 초, 하중 제거 속도를 1 mN/sec 로 하여 2 μ m 반지름의 구형 압입자로 시편을 압입하였다.

제 4 장 실험결과

희토류 원소 계 벌크 비정질 합금은 3성분계 합금에서도 벌크 비정질 형성이 가능한 우수한 비정질 형성능을 가졌으며 Fig. 4.1.(a)에서 볼 수 있듯이 희토류 원소 계 3성분계 벌크 비정질 합금에 희토류 원소를 제 4의 원소로 부분적으로 치환하여 제조한 희토류 원소 계 4성분계 벌크 비정질 합금 또한 유사한 특성의 희토류 원소를 첨가하였음에도 더 우수한 비정질 형성능을 가지는 것을 확인할 수 있다. 특히, 희토류 원소들간 혼합열은 거의 0에 가까운 값을 가지며 각 원소는 서로 유사한 물리적, 화학적 특징을 가지므로 (Fig. 4.1.(b)) 2성분계 상태도 상에서 희토류 원소 간에는 완전한 고용체를 형성한다.(Fig. 4.1.(c)) 따라서 다중 희토류 원소를 포함한 벌크 비정질 합금의 경우 우수한 비정질 형성능을 가지는 벌크 비정질 합금의 특성과 고용체를 이루는 데 용이한 하이엔트로피 합금의 특성을 모두 가질 수 있다는 점에 착안하여, 본 연구에서는 Fig. 4.2.에서 볼 수 있듯이 기존 우수한 비정질 형성능이 보고된 RE-Al-Co 합금계를 기반으로 희토류 원소를 추가로 첨가시킴으로써 합금 내에 높은 혼합 엔트로피를 유발시켜 신개념 희토류 원소 계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금을 개발하고자 하였다.

Fig. 4.1. Rare earth element based BMGs : (a) Increased glass forming ability with addition of second rare earth elements in ternary rare earth element based BMG[9, 10], (b) Physical and chemical properties of high entropy alloys[9, 11, 12] (E : Young's modulus, G : shear modulus, K : bulk modulus, ρ : density, H_v :Vickerhardness, μ_{eff} : effective Bohr magnetron moment for rare earth elements.), (c) Phase diagram of Er-Gd alloys showing complete solid solution.

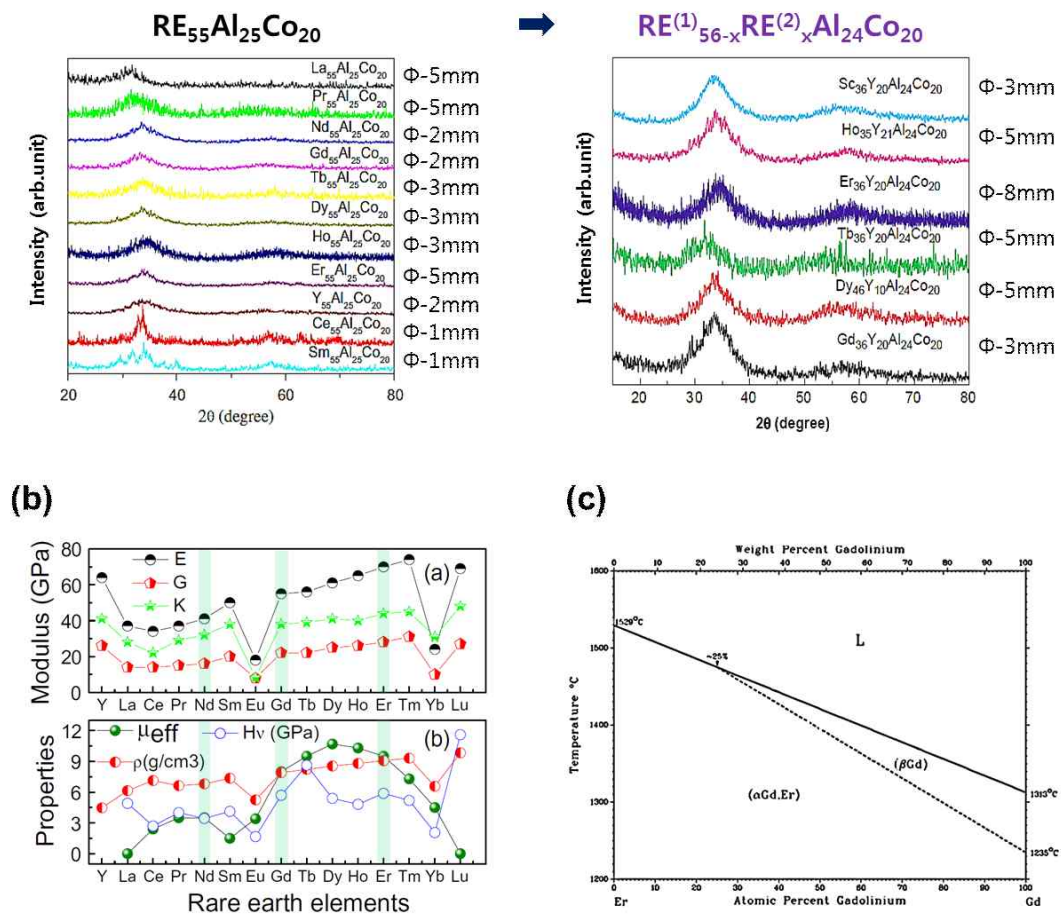


Fig. 4.2. Alloy design of rare earth element based high entropy bulk metallic glasses.

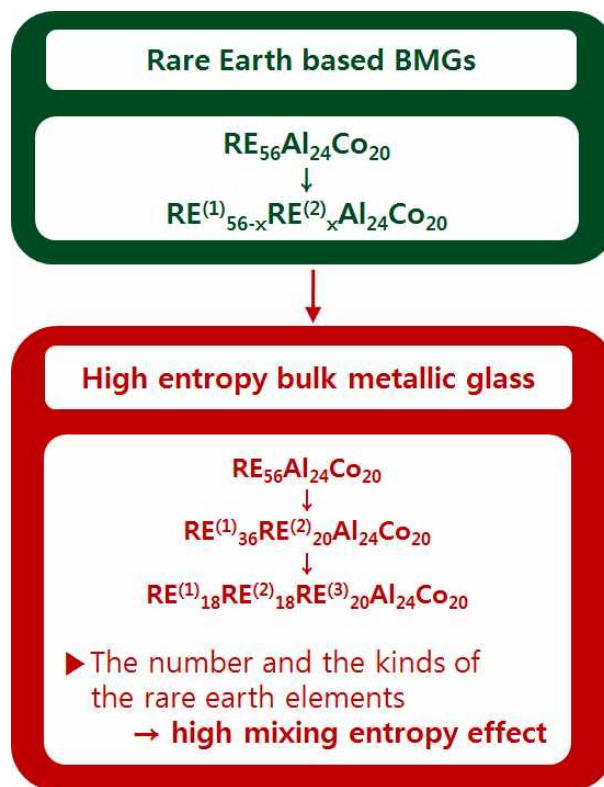


Fig. 4.3. 와 Fig. 4.4. 은 본 연구에서 고찰된 4, 5원계 희토류 원소 계 벌크 비정질 합금과 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 원자 반지름 및 합금 원소 간 혼합열 관계를 나타내는 모식도로 희토류 원소와 알루미늄, 전이원소로 구성된 조합은 비정질 합금 설계 시 큰 원자 간 크기 차이에 의한 불일치도가 증가하고 각 원소 간의 혼합열 관계가 큰 음의 값을 가지므로 우수한 비정질 형성능 가질 수 있도록 하고 희토류 원소들 간 유사성은 하이엔트로피 합금의 특성을 가지도록 하므로 새로운 하이엔트로피 벌크 비정질 합금이 개발될 것으로 기대된다.

Fig. 4.3. Atomic radius and melting enthalpy between constituent elements in $\text{RE}^{(1)}_{36}\text{RE}^{(2)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ BMG systems.

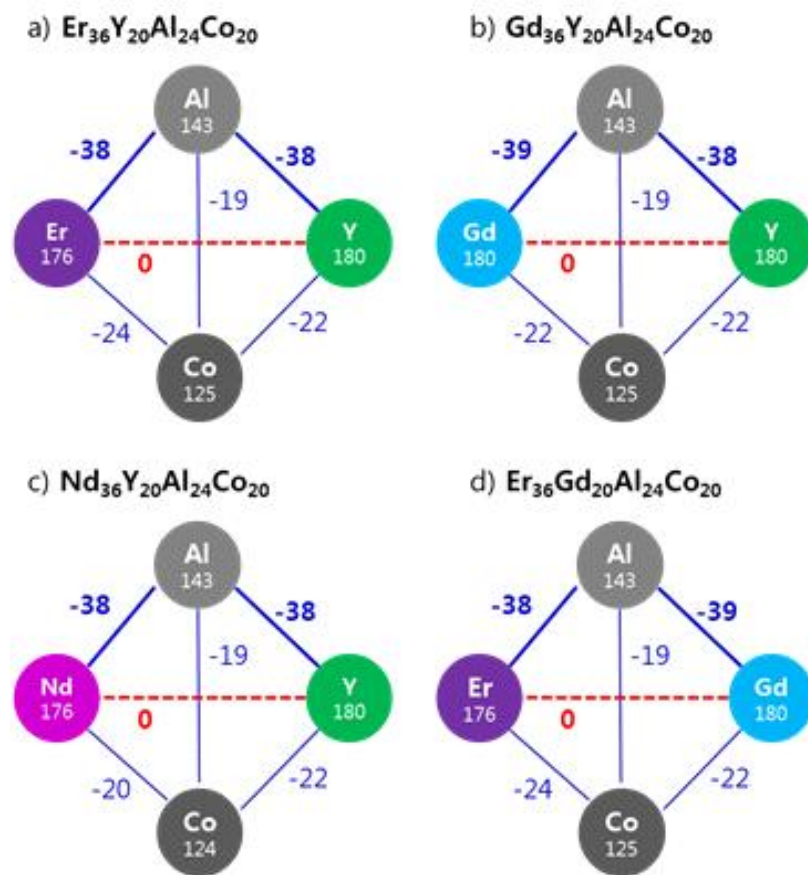
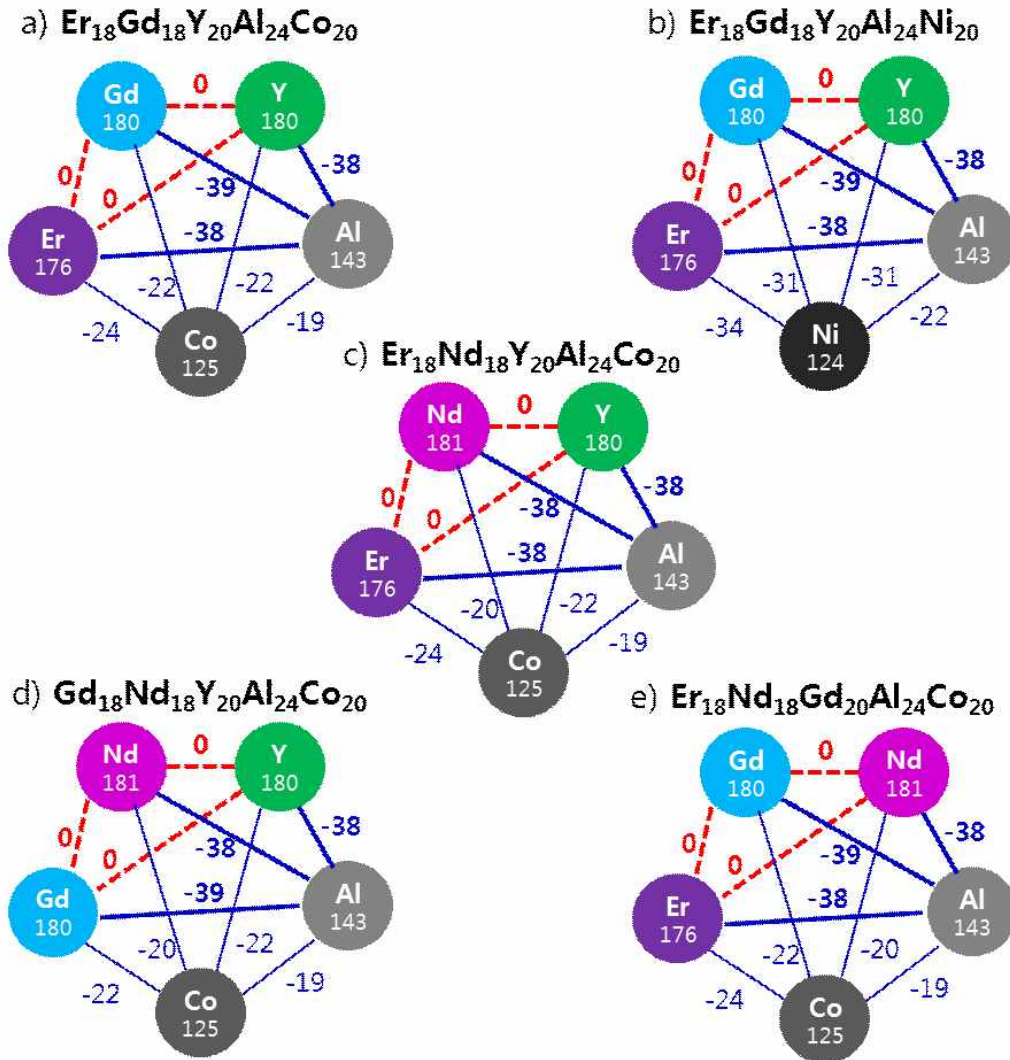


Fig. 4.4. Alloy design for $\text{RE}^{(1)}_{18}\text{RE}^{(2)}_{18}\text{RE}^{(3)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ high entropy bulk metallic glass systems.



제 1 절 비정질 형성능 평가

본 실험에서는 3성분계 희토류 원소계 벌크 비정질 합금 ($\text{RE}^{(1)}_{56}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$)을 기초로 하여 4성분계 희토류 원소계 벌크 비정질 합금 ($\text{RE}^{(1)}_{36}\text{RE}^{(2)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$)과 5성분계 희토류 원소계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금 ($\text{RE}^{(1)}_{18}\text{RE}^{(2)}_{18}\text{RE}^{(3)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$)의 비정질 형성능을 비교하여 평가하고자 하였다. 이를 위해 우선적으로 4성분계 희토류 원소계 벌크 비정질 합금인 $\text{Er}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Gd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Nd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{36}\text{Gd}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 을 DSC 와 XRD를 이용하여 비정질 형성 유무와 열적 안정성을 측정하였다.

Fig. 4.5. 은 Melt spinning 법으로 제조된 as-spun 상태의 $\text{Er}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Gd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Nd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{36}\text{Gd}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 비정질 합금에 대한 DSC 측정 결과로, 373 K에서부터 20 K/min의 속도로 승온 시 모든 합금에서 명확한 유리 천이 거동을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 과냉각 액체의 안정성을 대변하는 과냉각 액상영역 ΔT_x ($=T_x - T_g$)는 $\text{Nd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 비정질 합금이 67 K로 가장 넓으며 $\text{Er}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 비정질 합금은 34 K, $\text{Gd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 은 48 K, $\text{Er}_{36}\text{Gd}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 은 38 K로 넓은 과냉각 액상 영역을 가져 다른 비정질 합금군에 비해 이들 합금의 열적 안정성이 높은 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4.6 은 as-spun 상태의 $\text{Er}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Gd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Nd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{36}\text{Gd}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 비정질 합금의 X 선 회절 분석 결과를 나타내며, 각 합금이 비정질에서 얻어지는 전형적인 반가폭이 큰 broad 한 peak을 나타내는 것을 통해 as-spun 리본 상태에서는 모두 비정질을 형성하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4.5. DSC traces of as spun $\text{RE}^{(1)}_{36}\text{RE}^{(2)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ BMG alloys.

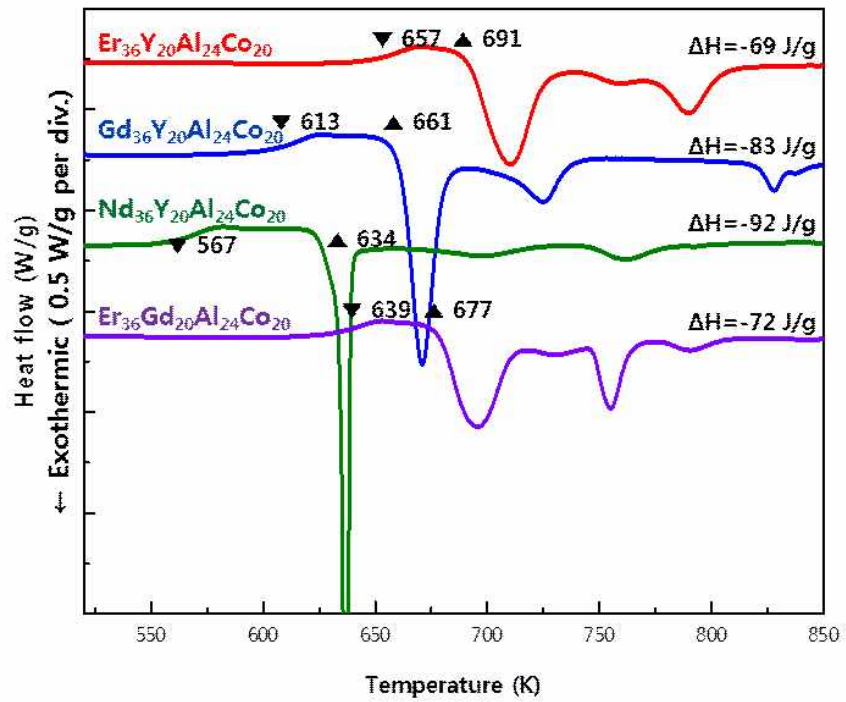


Fig. 4.7. 과 Table 4.1. 는 $\text{Er}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Gd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Nd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{36}\text{Gd}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 합금의 as-spun 상태와 2 mm 벌크 시편의 DSC 결과를 비교하고 그 결과를 정리해놓은 것이다. 이를 통해 기존에 벌크 비정질 형성이 보고된 $\text{Er}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 와 $\text{Gd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 합금의 경우, 리본 시편에 비해 벌크 시편에서 유리 천이 온도와 결정화 개시 온도가 약간 증가하였으나 대체로 리본의 경우와 유사한 DSC trace를 나타내어 관련 합금시스템이 약 2 mm 이상의 비정질 형성 최대 직경을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 본 연구에서 새롭게 개발된 $\text{Nd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{36}\text{Gd}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 합금의 경우도 as-spun 과 2 mm 벌크 시편이 유사한 DSC 그래프를 갖는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 관련 합금 시스템이 약 2 mm 이상의 우수한 비정질 형성능 최대 직경을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 우수한 비정질 형성능을 갖는 희토류 원소계 4 원계 비정질 신합금 개발을 통하여 기존에 보고된 합금 시스템에 더하여 관련 합금화 원소들의 조합을 통해 본 연구에서 목표로 한 희토류 원소계 하이엔트로피 합금을 개발하였다.

Fig. 4.6. XRD results of as-spun $\text{RE}^{(1)}_{36}\text{RE}^{(2)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ alloys

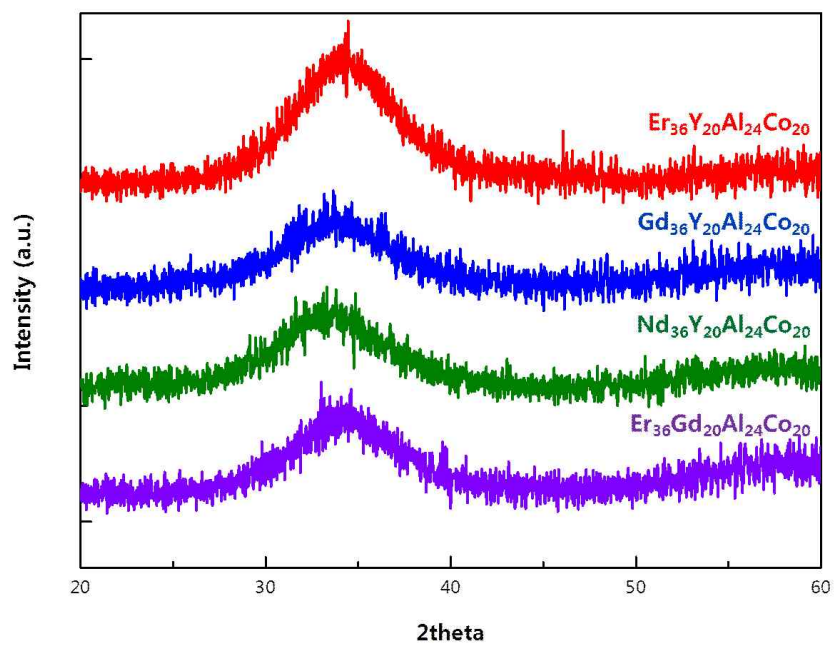


Fig. 4.7. Glass formation in $\text{RE}^{(1)}_{36}\text{RE}^{(2)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ bulk samples with 2 mm diameter.

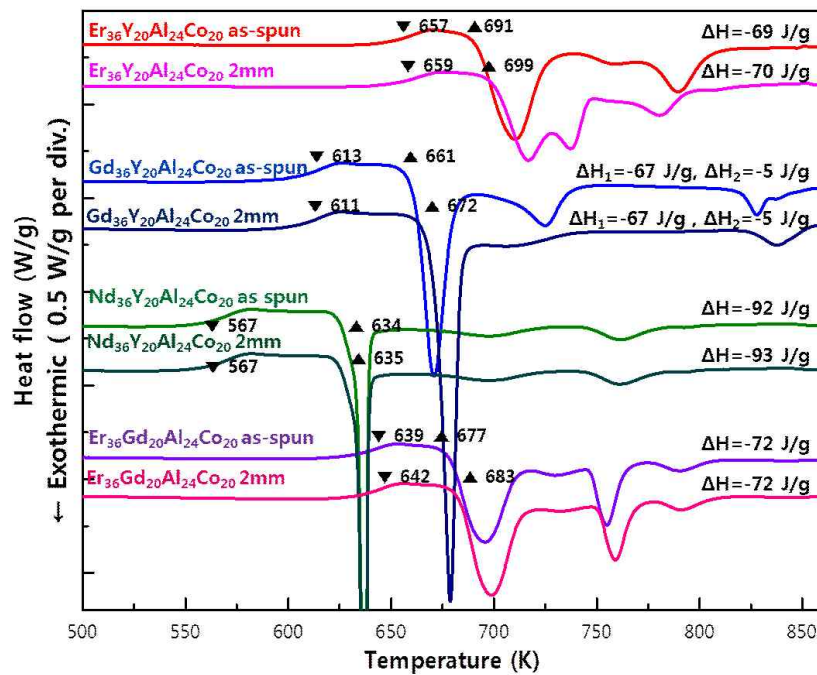


Table. 4.1. Nominal compositions of rare earth element based bulk metallic glasses and their $T_g, T_x, \Delta T_x, \Delta H$ and maximum diameter. Heating rate = 20 K/min

Composition	T_g (K)	T_x (K)	ΔT_x (K)	ΔH (J/g)	D_{max} (mm)	Ref.
$Er_{36}Y_{20}Al_{24}Co_{20}$	657	691	34	-69	12	[12]
$Gd_{36}Y_{20}Al_{24}Co_{20}$	613	661	48	-83	5	[12]
$Nd_{36}Y_{20}Al_{24}Co_{20}$	567	634	67	-92	2	Present
$Er_{36}Gd_{20}Al_{24}Co_{20}$	639	677	38	-72	2	Present

Fig. 4.8. 은 본 연구에서 새롭게 개발된 희토류 원소계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금 $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Ni}_{20}$, $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{18}\text{Nd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{C}_{20}$, $\text{Gd}_{18}\text{Nd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{18}\text{Nd}_{18}\text{Gd}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 들의 as-spun 시편에 대한 DSC 결과를 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 새롭게 개발된 하이엔트로피 비정질 합금 리본 모두에서 명확한 유리 천이 온도를 보이며, 특히 $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{18}\text{Nd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{C}_{20}$, $\text{Gd}_{18}\text{Nd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 은 과냉각 액체 영역이 46 K, 58 K, 63 K 로 넓으므로 높은 열적 안정성을 갖는 것을 알 수 있다. Fig. 4.9. 는 본 연구에서 개발된 신합금의 벌크 비정질화 최대직경 시편들과 관련 합금의 as-spun 시편의 X선 회절 분석 결과를 보여준다. 이 분석을 통하여 상기 개발된 합금이 모두 1 mm 이상의 벌크 비정질화가 가능하며, 특히 $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 합금의 경우 최대 5 mm의 비정질 형성 임계 직경 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4.8. DSC traces of $\text{RE}^{(1)}_{18}\text{RE}^{(2)}_{18}\text{RE}^{(3)}_{20}\text{Al}_{24}\text{TM}_{20}$ HE-BMG for as-spun samples. (RE = Er, Gd, Nd, TM = Ni, Co)

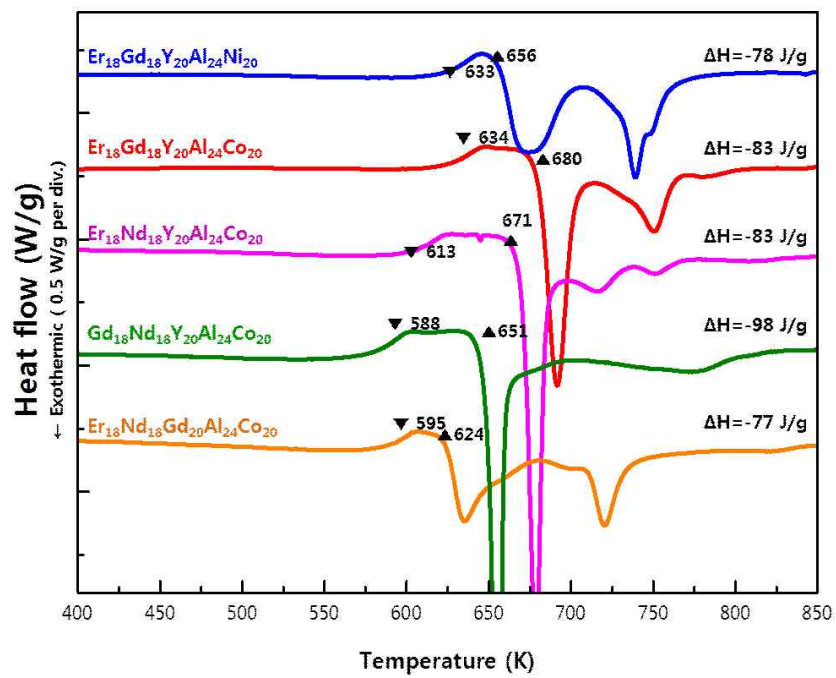
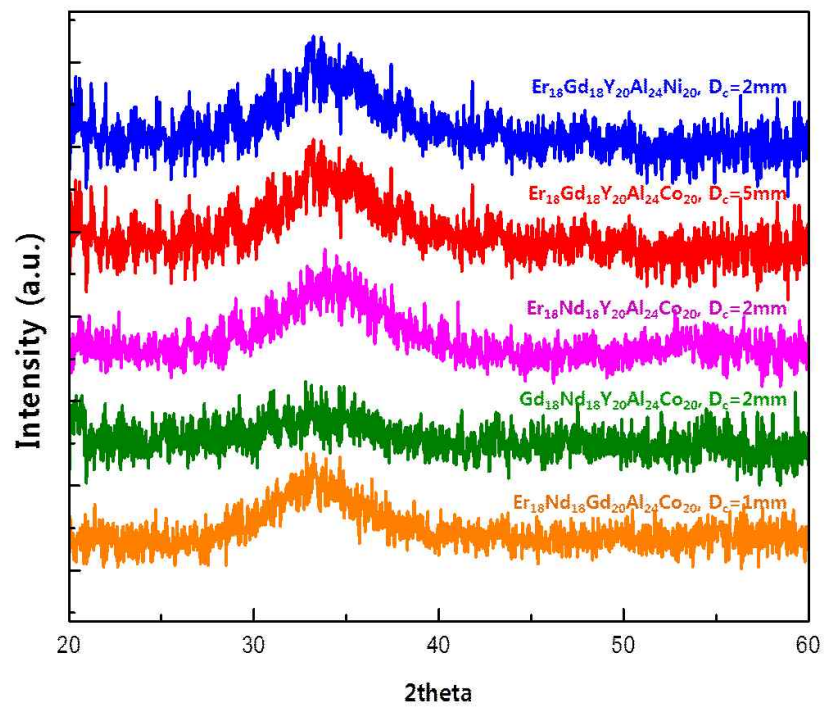


Fig. 4.9. X-ray diffraction pattern of $\text{RE}^{(1)}_{18}\text{RE}^{(2)}_{18}\text{RE}^{(3)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ HE-BMG for bulk samples.



개발된 $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 최대 비정질 형성 임계 직경을 보다 명확히 확인하고자, Fig. 4.10. 에 도시한 바와 같이 as-spun 부터 5 mm 봉상 시편까지 시차열분석을 행하였으며, 그림에서 알 수 있는 바와 같이 각 시편에서 유리 천이 온도 및 결정화 온도, 결정화에 대한 엔탈피 변화는 오차 범위 안에 들어오는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이 합금의 비정질 형성능을 보다 정확히 규명하기 위하여 as-spun, 2 mm, 3 mm, 4 mm, 5 mm 봉상 시편의 X선 회절 분석을 수행하였으며, Fig. 4.11. 에 도시한 바와 같이 최대 5 mm 까지 벌크 비정질이 형성됨을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 개발된 신 합금인 $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 벌크 비정질화 최대 직경을 보다 명확히 확인하고자 Fig. 4.12. 에 도시한 바와 같이 추가적으로 5 mm 봉상 시편의 미세구조를 투과전자현미경으로 관찰한 결과 고분해능 (High resolution) 이미지에서 결정의 격자무늬 없이 전형적인 비정질의 무질서한 원자 분포를 갖는 것을 알 수 있었으며, 이에 대응되는 제한 시야 회절 도형 (Selected area diffraction pattern, SADP) 또한 전형적인 비정질 합금에서 나타나는 diffuse 한 halo ring 을 보이는 것으로부터 국부적인 배열 구조 없이 완전한 비정질 구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 신 합금인 $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 경우 최대 5 mm 까지 벌크 비정질화가 가능하며, 하이엔트로피 합금의 설계법과 벌크 비정질 합금의 설계법을 이용하여 신개념 하이엔트로피 벌크 비정질 합금을 개발할 수 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4.10. DSC traces for $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ HE-BMG

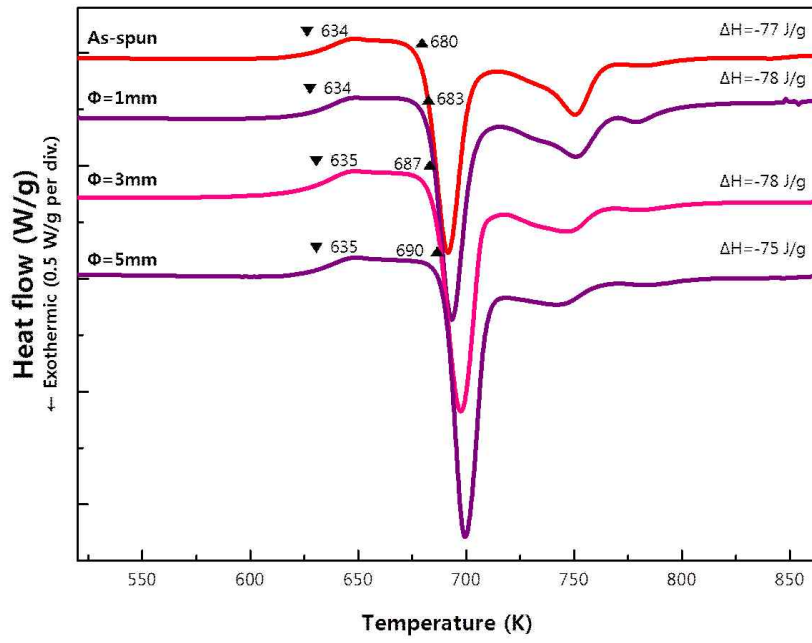


Fig. 4.11. X-ray diffraction patterns for $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ high entropy bulk metallic glass.

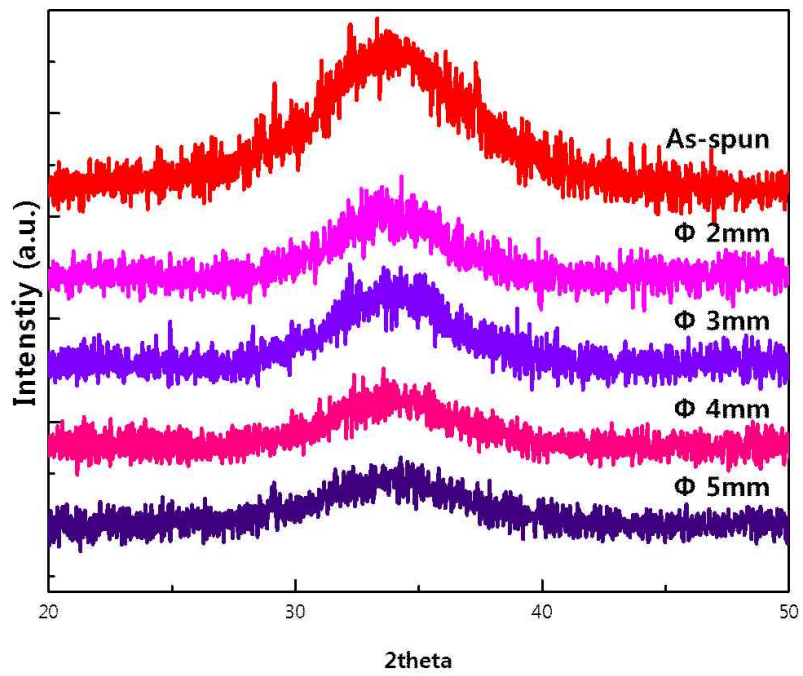
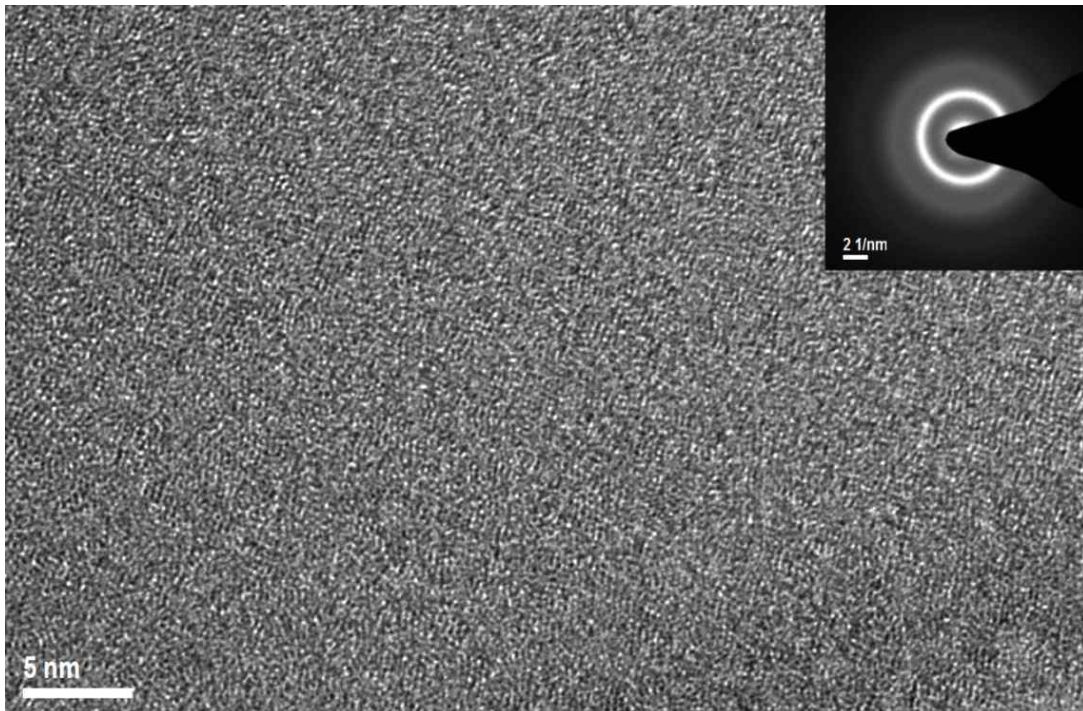


Fig. 4.12. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image and corresponding selected area diffraction pattern (SADP) (inset) of $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 5 mm bulk sample showing fully amorphous structure.



개발된 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 비정질 형성능을 평가하고자 기존에 비정질 형성능 평가인자로 보고된 대표적인 인자인 T_{rg} 와 γ 인자를 계산하였다. 이를 위해 먼저 각 합금의 용융 거동을 TG/DSC 를 이용해 분석한 결과를 Fig. 4.13. 에 도시하였다. TG/DSC 측정시편은 추후에 측정할 정전기 공중 부양 장치 실험을 위해 약 30 mg 의 구형으로 제조하여 측정하였으며, 그림에서 알 수 있는 바와 같이 $Er_{18}Gd_{18}Y_{20}Al_{24}Ni_{20}$ 와 $Er_{18}Gd_{18}Y_{20}Al_{24}Co_{20}$ 합금은 상대적으로 큰 용융 엔탈피 값을 가지며 공정조성 근처에 해당하는 하나의 용융 peak 이 나타난 반면, 다른 하이엔트로피 벌크 비정질 합금조성들 $Er_{18}Nd_{18}Y_{20}Al_{24}Co_{20}$, $Gd_{18}Nd_{18}Y_{20}Al_{24}Co_{20}$, $Er_{18}Nd_{18}Gd_{20}Al_{24}Co_{20}$ 은 상대적으로 넓은 구간에서 두 개의 용융 peak가 겹쳐져서 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 열분석 결과는 Table. 4.2. 에 정리하였다.

일반적으로 비정질 형성능 평가인자인 T_{rg} 인자는 균일 핵 생성 속도를 결정하는 척도로 쓰이며 T_{rg} 가 클수록 합금 자체가 지니고 있는 핵 생성 속도가 작아지므로 합금은 큰 비정질 형성능을 가진다. 특히 T_{rg} 값이 0.6 이상인 경우는 벌크 비정질화가 가능하다고 보고된 바 있는데 본 연구에서 개발된 희토류 원소 계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 경우 Table. 4.2. 에 정리한 바와 같이, $Gd_{18}Nd_{18}Y_{20}Al_{24}Co_{20}$ 합금을 제외한 나머지 모두에서 0.6 이상으로 큰 값을 가지며, 이는 모든 조성에서 1 mm 이상의 벌크 비정질화가 가능한 결과에 대응된다.

Fig. 4.13. TG/DSC traces of $\text{RE}^{(1)}_{18}\text{RE}^{(2)}_{18}\text{RE}^{(3)}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ HE-BMG for ball samples.

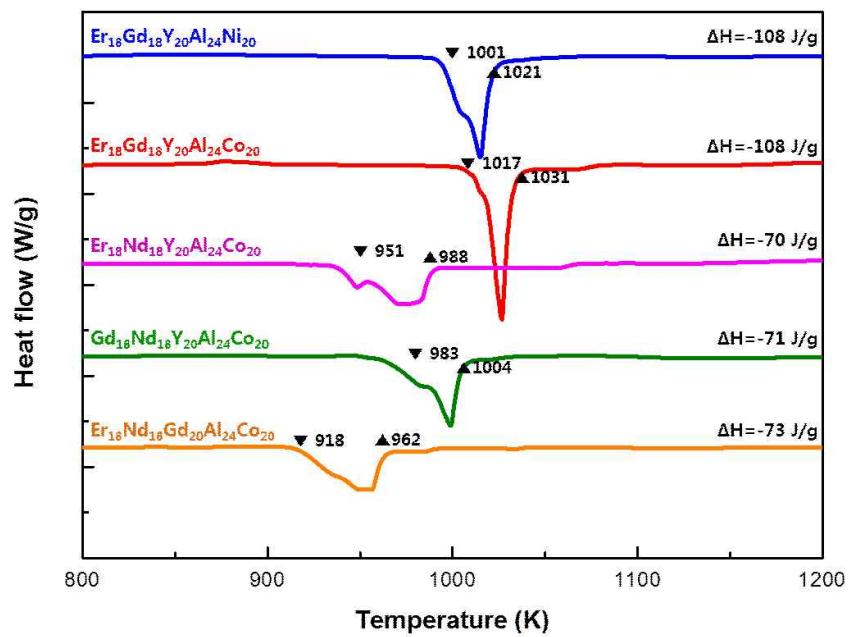


Table. 4.2. Nominal compositions of rare earth element based high entropy bulk metallic glasses and their T_g , T_x , ΔT_x , ΔH_c , T_l , ΔH_l , critical diameter $D_{c,max}$, T_{rg} , gamma(γ) parameter.

Composition	T_g (K)	T_x (K)	ΔT_x (K)	ΔH_c (J/g)	T_l (K)	ΔH_l (J/g)	D_{max} (mm)	T_{rg}	γ
$Er_{18}Gd_{18}Y_{20}Al_{24}Ni_{20}$	633	656	23	-78	931	-108	2	0.62	0.3978
$Er_{18}Gd_{18}Y_{20}Al_{24}Co_{20}$	634	680	46	-83	953	-108	5	0.6149	0.4084
$Er_{18}Nd_{18}Y_{20}Al_{24}Co_{20}$	613	671	58	-83	944	-70	2	0.6204	0.4191
$Gd_{18}Nd_{18}Y_{20}Al_{24}Co_{20}$	588	651	121	-98	923	-71	1	0.5857	0.4083
$Er_{18}Nd_{18}Gd_{20}Al_{24}Co_{20}$	595	624	29	-77	896	-73	1	0.6185	0.4001

γ 인자는 결정상에 대한 저항성의 지표인 결정화 개시 온도 T_x 와 이에 대한 액상의 상대적인 안정성, (T_g+T_l) 의 비로 나타나며 0.35 이상의 값을 갖는 합금은 벌크 비정질 합금을 형성하며 임계 냉각 속도 (로그 스케일)는 γ 인자와 선형적으로 반비례하는 것이 보고된 바 있다. Table. 4.3.에 정리되어 있듯이 모든 희토류 원소계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금에서 γ 인자가 0.35 이상의 값을 가지며 이는 모든 조성에서 1 mm 이상에서 비정질 합금을 형성하는 결과와 부합한다.

제 2 절 열역학적 접근

일반적으로 금속 비정질 합금은 3 개 이상의 합금 원소로 구성되며 12% 이상의 합금 원소 간 원자 크기 차이와 구성 원소 간 큰 음의 혼합열 관계를 가질 때 높은 비정질 형성능을 갖는다. 이러한 비정질 금속 형성의 경험법칙은 비정질 합금의 임계 냉각 속도를 평가할 때 각각 mismatch 엔트로피와 혼합열의 인자를 이용하여 열역학적으로 설명할 수 있는 것을 암시한다.

혼합열은 확장된 regular solution model 을 이용하여 계산하였으며 여기서,

$$\Delta H^{chem} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \Omega_{ij} c_i c_j$$

Ω_{ij} 은 원소 i 와 원소 j 사이의 regular solution interaction parameter, c_i 는 원소 i 의 원자 분율, n 은 합금 원소의 갯수이며 이성분계 합금의 액상에 대한 Miedem 의 거시 모델로부터 ΔH_{mix} 는 다음과 같은 식에 의해 표현될 수 있다.

$$X_A X_B \Omega_{AB} = \Delta H_{AB}^{mix}$$

엔트로피 변화 ΔS 는 혼합 엔트로피 ΔS_{conf} 와 mismatch 엔트로피 ΔS_{mis} 의 합으로 이루어지며 mismatch 엔트로피는 구성 원자 간 원자 크기 차이의 함수로 표현되고 이는 이상적인 고용체에서 비주기적인 비정질 구조로의 구조 전이에 의해 나타난다.[43] Mismatch 엔트로피 는 원자 크기 차이를 반영한 엔트로피 개념으로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$S_\sigma = k_B \left[\frac{3}{2} (\zeta^2 - 1) y_1 + \frac{3}{2} (\zeta - 1)^2 y_2 - \frac{1}{2} (\zeta - 1) (\zeta - 3) (1 - y_3) \right]$$

여기서, k_B 는 볼츠만 상수, ζ 는 $1/(1-\xi)$ 로 표현될 수 있으며 충전 밀도 ξ 는 본 연구에서는 이를 0.64로 가정하였으며 이는 무질서한 조밀 충전 구조를 의미한다.

$$y_1 = \frac{1}{\sigma^3} \sum_{j>i=1}^n (d_i + d_j)(d_i - d_j)^2 c_i c_j$$

$$y_2 = \frac{\sigma^2}{(\sigma^3)^2} \sum_{j>i=1}^n d_i d_j (d_i - d_j)^2 c_i c_j$$

$$y_3 = \frac{(\sigma^2)^3}{(\sigma^3)^2}$$

$$\sigma^k = \sum_{i=1}^n c_i d_i^k, \quad k = 2, 3$$

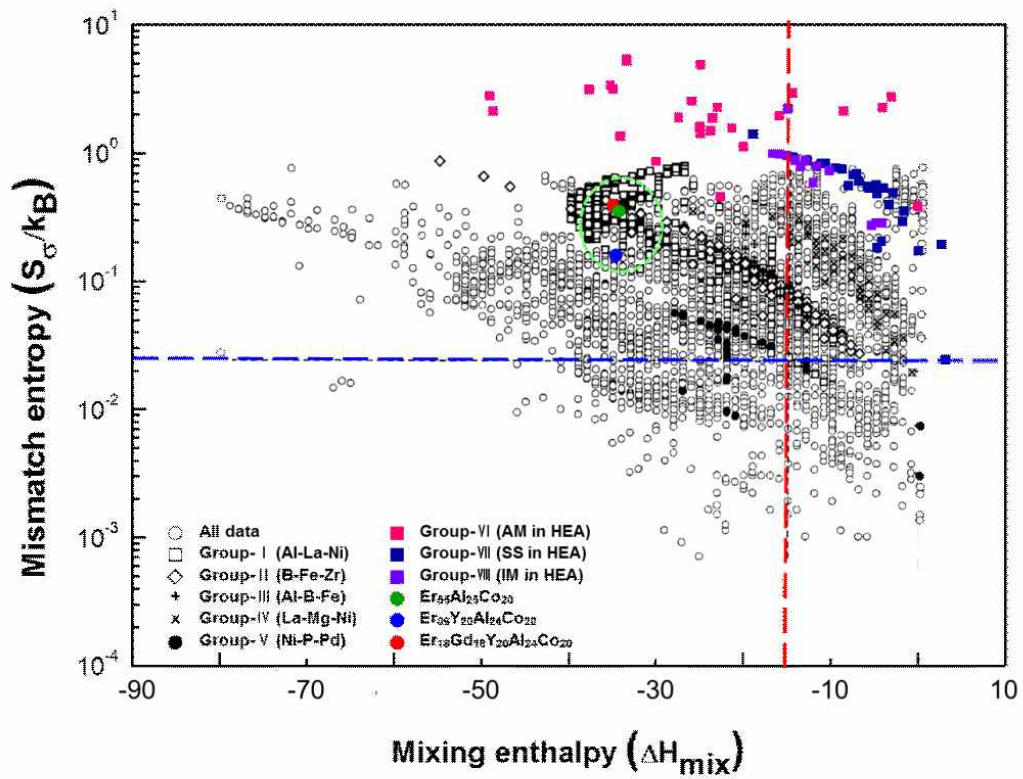
Dimensionless parameter인 y_1, y_2, y_3 는 그 합이 1이며 각각은 위의 식으로 표현될 수 있으며, d_i 는 원자 i 의 원자 반지름이다.

Fig. 4.14. 은 벌크 비정질 합금 시스템에서 혼합열과 볼츠만 상수로 표준화시킨 mismatch 엔트로피 간의 상관관계를 보여주며 3성분계 비정질 합금에서 혼합열이 증가할수록 표준화된 mismatch 엔트로피는 감소하는 경향성을 확인할 수 있었다. 특히, 본 연구에서는 희토류 원소계 (하이엔트로피) 벌크 비정질 합금을 기준에 보고된 3성분계 비정질 합금 및 하이엔트로피 합금들과 비교하고자 하였다. Fig. 4.14에 도시한

바와 같이 Al-La-Ni, B-Fe-Zr, Al-B-Fe, La-Mg-Ni, Ni-P-Pd 등의 비정질 형성 합금 시스템과 하이엔트로피 합금은 비정질 구조(AM), 고용체(SS), 금속간 화합물(IM)을 포함하는 경우를 나누어 $\text{Er}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 과 비교하였다. 이하 각 합금 시스템을 Er55, Er36, Er18이라 명명하고자 한다.

원자 크기 차이가 클수록 S_0/k_B 가 크며 결과적으로 무질서한 구조로 인해 비정질 상의 형성이 용이해지며 반면에 고용체와 중간상을 형성하는 데 필요한 탄성 에너지가 크므로 이를 형성하기 어려워진다.[44] Fig. 4.14. 에서 볼 수 있듯이 하이엔트로피 합금의 경우, 벌크 비정질 합금보다 더 큰 표준화된 mismatch 엔트로피 값을 가지며 이는 상대적으로 원자간 크기 차이가 작은 원소들로 합금이 구성된 것에 기인한다. 일반적으로 벌크 비정질 합금에서 ΔH_{chem} 이 감소할수록 $\log(S_0/k_B)$ 가 커지는 경향성을 확인할 수 있으며 그래프에서 점선은 다성분계 비정질 합금에서 우수한 비정질 형성능을 갖는 영역을 표시한 것이다.[44]

Fig. 4.14. Relation between ΔH^{chem} and S_{σ}/k_B for the BMG forming alloy system.[44]



비정질 구조를 형성하는 하이엔트로피 합금(AM in HEA) 은 다른 하이엔트로피 합금 시스템에 비해 더 큰 음의 혼합열을 갖는다. 이에 반해, 고용체만으로 이루어진 하이엔트로피 합금 시스템 (SS in HEA) 은 거의 0에 가까운 혼합열을 가지며 금속 간 화합물을 형성하는 하이엔트로피 합금에 보다 더 큰 표준화된 mismatch 엔트로피 값을 갖는다.

Er55, Er36, Er18 합금의 혼합열은 -34.22 , -34.51 , -35.26 이고 볼츠만 상수로 표준화된 mismatch 엔트로피 값을 계산해보면 각각 0.20, 0.16, 0.26 이 되며 이를 Fig. 4.14. 에 표시하였다. 일반적으로 벌크 비정질 합금의 경우 경험 법칙에 의하여 큰 음의 혼합열을 가지며 희토류 원소계 (하이엔트로피) 벌크 비정질 합금의 경우 일반적인 금속 비정질 합금의 혼합열과 유사한 값을 보이는 것을 확인할 수 있었으며 또한 Er18 은 표준화된 mismatch 엔트로피 값이 크므로 이에 유사한 비율로 합금 원소가 첨가됨에 되었음에도 Er18은 하이엔트로피 합금 보다는 벌크 비정질 합금의 특성에 더 가깝다고 할 수 있다. 요약하면, 희토류 원소계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금은 볼츠만 상수에 의해 표준화된 mismatch 엔트로피 값이 크며 이는 상대적으로 다른 비정질 합금 시스템에 비해 우수한 비정질 형성능을 가질 수 있다는 것을 의미하므로 열역학적 고찰을 통해서도 비정질 합금과 가까운 특성이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

제 3 절 기계적 특성 평가

본 연구에서는 희토류 원소 계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 기계적 특성을 평가하고자 as-spun 시편에 대해 나노인덴테이션을 수행하였으며 1 mm 봉상시편을 압축시험하여 기계적 특성의 경향성을 파악하고자 하였다.

시편 표면에 압입자가 닿기 시작하는 압입 시험의 초기 단계에서는 탄성 변형만 보인다고 가정할 수 있으며 이는 마찰력이 없는 두 개의 탄성체 사이의 수직 접촉에 대한 Hertzian 이론에 의해 설명할 수 있다.

$$P = \frac{4}{3} E_r \sqrt{R} h^{3/2}$$

여기서, R은 압입자 곡률 반지름, E_r 은 환산 탄성 계수를 의미하며 이는 하중-변위 거동에서 non-rigid indenter 효과를 고려하며 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

여기서, E와 ν 는 재료의 탄성계수와 포아송비를 의미하며 E_i, ν_i 는 각각 인덴터의 탄성계수와 포아송비를 의미한다. 나노인덴테이션 실험 수행 시 변위와 하중 간의 연속적인 그래프를 얻을 수 있으며 이 때, 어느 순간 변위가 갑자기 증가하는 pop-in 현상이 하중이 증가하는 동안 관찰된

다. 첫 번째 pop-in이 일어나기 이전은 탄성 변형, 후에는 소성 변형을 한다고 할 수 있고 결과적으로 나노인덴테이션 결과에서의 pop-in 현상은 재료의 소성 변형 거동과 직접적인 연관이 있다.

평평한 시편에 구가 탄성 접촉하는 경우 압입된 재료에 전파되는 응력 상태는 Hertz 모델을 기반으로 하며 접촉 반지름은 다음과 같이 수식화될 수 있으며

$$a = \left(\frac{3PR}{4E_r} \right)^{1/3}$$

이에 대응되는 평균 접촉 압력은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$P_m = \frac{4}{3} \frac{E_r a}{\pi R}$$

따라서, 포아송 비를 0.33으로 가정한 경우 나노인덴테이션 시험에서 최대 전단 응력은 아래 식으로 추정할 수 있으며 [46], 결과적으로 다음 식을 도출할 수 있다 [47].

$$\tau_{\max} \simeq 0.45 P_m \simeq 0.31 \left(\frac{6E_r^2 P}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3}$$

Berkovich 인덴터는 삼각형 면을 가진 피라미드 형태로 일반적으로 뾰족한 인덴터는 10 nm 정도의 작은 변위에서도 재료의 소성 변형을 유발할 만큼 충분히 큰 응력이 빠르게 유발되므로 하중-변위 그래프에서 탄성 변형과 소성 변형 영역을 정확히 구분하기 어렵다. 따라서 본

실험에서는 구형 압입자를 사용하여 나노인덴테이션을 수행하여 재료의 pop-in 거동을 분석하고 항복 강도 값을 계산하고자 하였다.[48]

Fig. 4.15. 는 Er55, Er36, Er18 각 합금의 as-spun 시편을 1 mN/sec의 하중 속도, 최대 하중을 5 mN으로 구형 압입자로 나노인덴테이션을 수행하여 나노 경도와 환산 탄성 계수를 측정된 결과를 도시한다. 측정 시 데이터의 신뢰성을 높이고자 총 16번씩 압입한 후 편차가 큰 값들을 제외하고 평균 값을 구하였다. 결과로서 각 합금의 환산 탄성 계수와 나노 경도 값이 Er55은 각각 73.31 GPa과 5.50 GPa, Er36은 각각 73 GPa, 5.37 GPa 그리고 Er18은 65.18 GPa, 4.81 GPa 값을 가진다. 결과적으로 희토류 원소계 벌크 비정질 합금 Er55와 E18에서 하이엔트로피 벌크 비정질 합금 E18로 갈수록 환산 탄성 계수와 나노 경도가 감소하는 경향성을 보였다. 또한 위의 계산식으로 측정된 첫 번째 pop-in 하중으로 각 합금의 항복 강도를 계산한 결과 Er55은 2.18 GPa, Er36은 2.17 GPa, Er18은 2.0 GPa로 하이엔트로피 벌크비정질 합금이 상대적으로 더 작은 값을 갖는 것을 확인하였다. 이러한 기계적 특성 변화를 보다 명확히 하고자 각 합금의 1 mm 봉상 시편을 10^{-4} /sec의 변형 속도로 압축 시험하여 탄성 계수와 항복 강도를 측정된 결과 Er55은 각각 79.79 GPa과 1.60 GPa, Er36은 72.94 GPa과 1.46 GPa, 그리고 Er18은 65.71 GPa과 1.24 GPa 로 측정되어, 나노 인덴테이션 측정에서 얻어진 나노 경도, 환산 탄성 계수, 항복강도 값이 감소하는 것과 유사한 경향성을 확인하였다. 이러한 기계적 특성 평가 결과를 Table 4.4. 에 정리하였다.

Fig. 4.15. (a) Reduced elastic modulus, (b) nano-hardness and (c) yield strength by nano-indentation in rare earth element based high entropy bulk metallic glasses.

■ $\text{Er}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$, ■ $\text{Er}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, ■ $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$

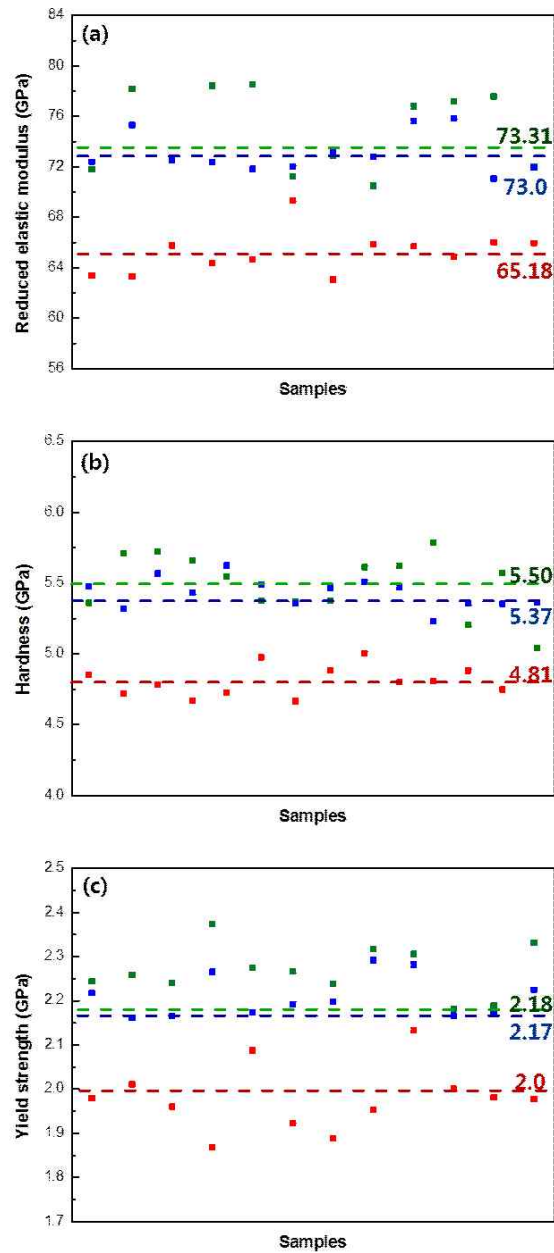


Table 4.3. Reduced elastic modulus, nano-hardness, yield strength by nano-indentation and elastic modulus, yield strength by compression test

	Nano-indentation			Compression test	
	Reduced elastic modulus [GPa]	Nano-hardness [GPa]	Yield strength [Gpa]	Elastic modulus [GPa]	Yield strength [GPa]
$\text{Er}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$	73.31 ± 6.60	5.50 ± 0.46	2.18 ± 0.24	79.79	1.60
$\text{Er}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$	73.0 ± 8.98	5.37 ± 0.25	2.17 ± 0.18	72.94	1.46
$\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$	65.18 ± 4.15	4.81 ± 0.19	2.0 ± 0.19	65.71	1.24

Fig. 4.16에서 볼 수 있듯이 상대적으로 나노 경도가 큰 Er55 합금의 경우 평균적으로 최대 압입에 의한 변위 변화가 가장 작고 첫 번째 pop-in 이 나타나는 하중 값도 가장 크다. 또한 각 합금 별로 첫 번째 pop-in 영역을 확대해보면 Er55 합금의 경우 뚜렷하게 첫 번째 pop-in 현상이 보이며 Er36, Er18으로 갈수록 첫 번째 pop-in 현상이 잘 보이지 않는 것을 확인할 수 있다. 이러한 나노 인덴테이션에서 pop-in 현상은 재료의 변형과 관련이 있으며 특히, 전위가 없는 금속 비정질 합금에서는 shear band이 형성되고 이동함에 따라 합금이 변형하므로 비정질 합금에서의 pop-in 현상은 shear band 의 형성과 전파에 크게 연관성이 있다고 할 수 있다.

일반적으로 일정한 하중 속도로 나노 인덴테이션 실험 시, 변위 속도는 시간에 따라 비선형적으로 변하며 이를 serration 변형이라 한다. 결과적으로 나노 인덴테이션에서 변위 속도를 변형 속도 $\dot{\epsilon}$ 로 정의할 수 있으며 이는 다음과 같이 표현된다. [49]

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$$

위의 식을 적용하여 Er55, Er36, Er18 비정질 합금에 대한 압입 변형률과 변위 간의 상관 관계를 분석할 수 있으며 이를 Fig. 4.17. 에 도시하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 첫 번째 pop-in 현상 발생 시 Er55, Er36, Er18 합금 모두에서 serration 이 큰 변위 변화를 가지며 나타난 것을 확인하였고, 환산 탄성 계수, 나노 경도, 항복 강도의 경향성과 유사하게 Er55와 Er36 합금의 경우 각각의 serrated flow 가 Er18 합금에 비해 상대적으로 크게 나타나는 것을 확인하였다. 일반적으로 압입 변위 속도와 변위 간의 상관관계 그래프에서 두드러져 나타나는

serration은 보다 큰 응력이 응축되어 전단변형이 일어나는 것을 대변하며, Er55와 E36의 벌크 비정질 합금의 경우는 급격한 압입 변위 속도 변화를 동반하는 전단변형이 Er18에 비해 상대적으로 많이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 또한 Er18의 경우 전단변형이 일어나는 시기가 다른 벌크 비정질 합금 조성들 Er55, Er36에 비해 상대적으로 빠른 것을 확인할 수 있으며, 이러한 거동은 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 경우, 본 연구의 다른 벌크 비정질 합금에 비해 상대적으로 쉽게 전단변형이 일어나는 상태의 비정질상이 형성되었음을 의미한다. 이렇듯 하이엔트로피 비정질 합금의 독특한 비정질 구조의 형성은 추후 Fragility 개념을 통해 보다 깊이 있게 논의할 것이다.

Fig. 4.16. First pop-in behavior in rare earth element high entropy bulk metallic glass system.

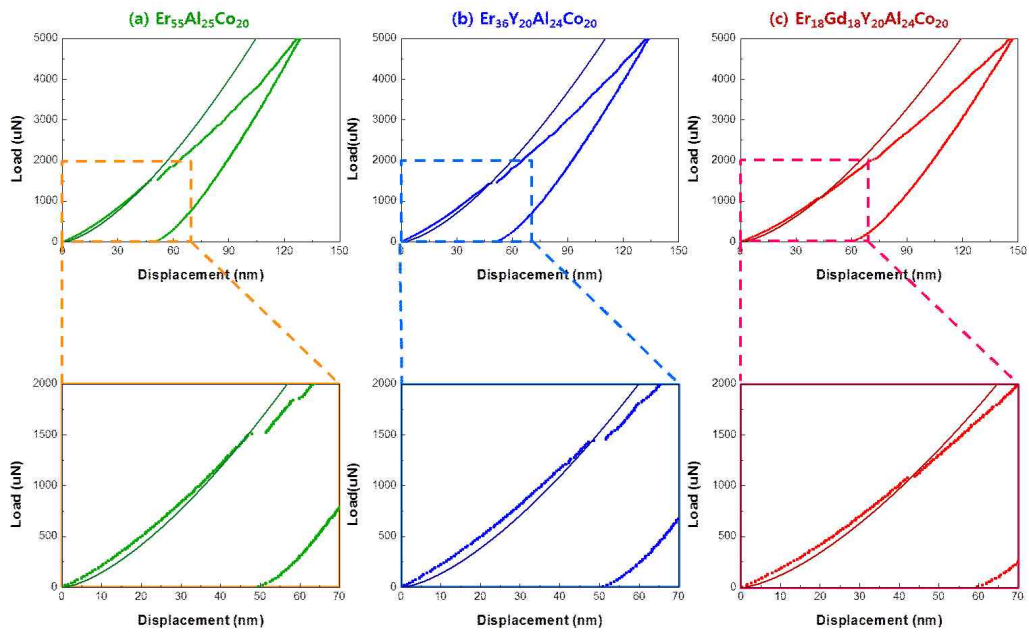
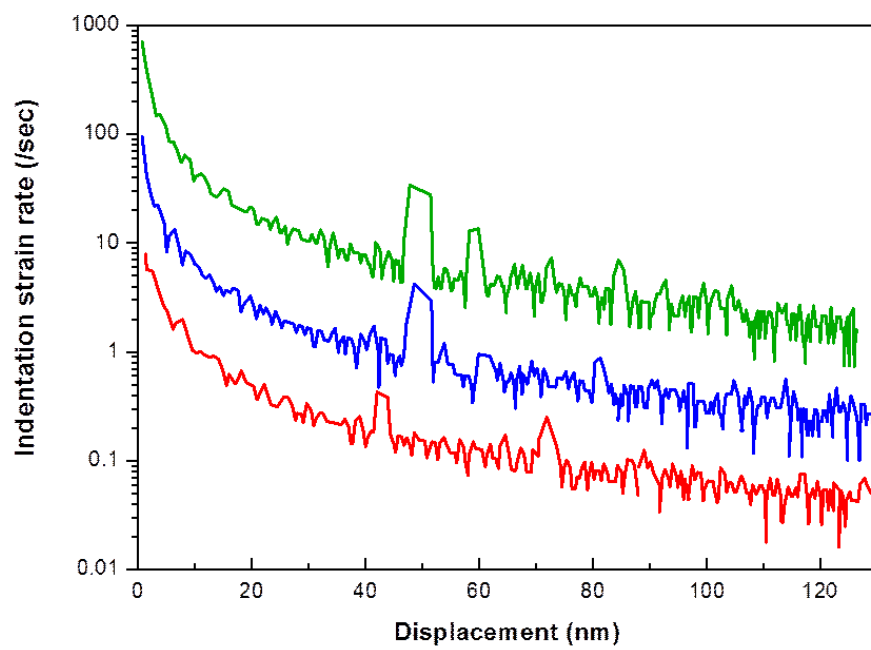


Fig. 4.17. Serrated flow for rare earth element based high entropy bulk metallic glasses.

— $\text{Er}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$, — $\text{Er}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, — $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$



제 5 장 고찰

제 1 절 상 안정성 평가

본 연구에서는 다성분계 합금 시스템에서 응고 중 비정질상, 고용체, 중간상 형성하는데 있어 어떠한 열역학적 인자가 주요하게 작용하는 지에 대해 관련 데이터 베이스를 통해 고찰하고, 새롭게 개발된 희토류 원소계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금에서 비정질상의 형성에 어떤 인자가 주로 작용하는가에 대해 규명하고자 한다.

일반적으로 다성분계 합금시스템에서 형성상을 예측하기 위해 i) 합금 원소간 크기 차이 δ , ii) 혼합열 관계 ΔH_{mix} , iii) 혼합 엔트로피 ΔS_{mix} 를 고려하며. 이는 각각 다음과 같은 수식으로 표현될 수 있다.

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1, i \neq j}^n c_i \left(1 - \frac{r}{r_i}\right)^2}$$

여기서, \bar{r} 은 $\sum_{i=1}^n c_i r_i$ 로 정의되며 c_i 와 r_i 는 원소 i 의 첨가 원자 비율과 원자 반지름을 의미한다.

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j$$

위 식에서 $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{mix}^{AB}$, ΔH_{mix}^{AB} 은 이성분계 액상 AB 합금

의 혼합열이다.

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i$$

여기서, R 은 기체상수를 의미한다.

본 연구에서는 상기의 일반적인 상 안정성을 평가하는 3가지 인자 외에 Hume-Rothery's rule 에서 고용체 상을 형성하는 인자로서 사용된 iv) 전기 음성도 차이 $\Delta\chi$ 와 금속 간 화합물의 상 안정성을 결정하는 데 사용되는 인자인 v) 원자가 전자 농도 VEC를 추가적으로 도입하고자 하였다. 이중 원자가 전자 농도는 원자당 이동하는 전자의 수 평균값을 의미하는 e/a 와는 다르며, 가전자대 (valence band) 내에 있는 d-electron 들을 포함하는 총 전자 수를 의미한다.

전기음성도 차이와 원자가 전자농도에 대한 정의는 다음과 같다.

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2}$$

여기서, 평균 전기 음성도 차이 $\bar{\chi}$ 는 $\sum_{i=1}^n c_i \chi_i$ 고, χ_i 는 원소 i의

Pauling electronegativity이다.

원자가 전자 농도는

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i$$

로 정의될 수 있고 $(VEC)_i$ 는 원소 i 의 VEC 값을 나타낸다.[13]

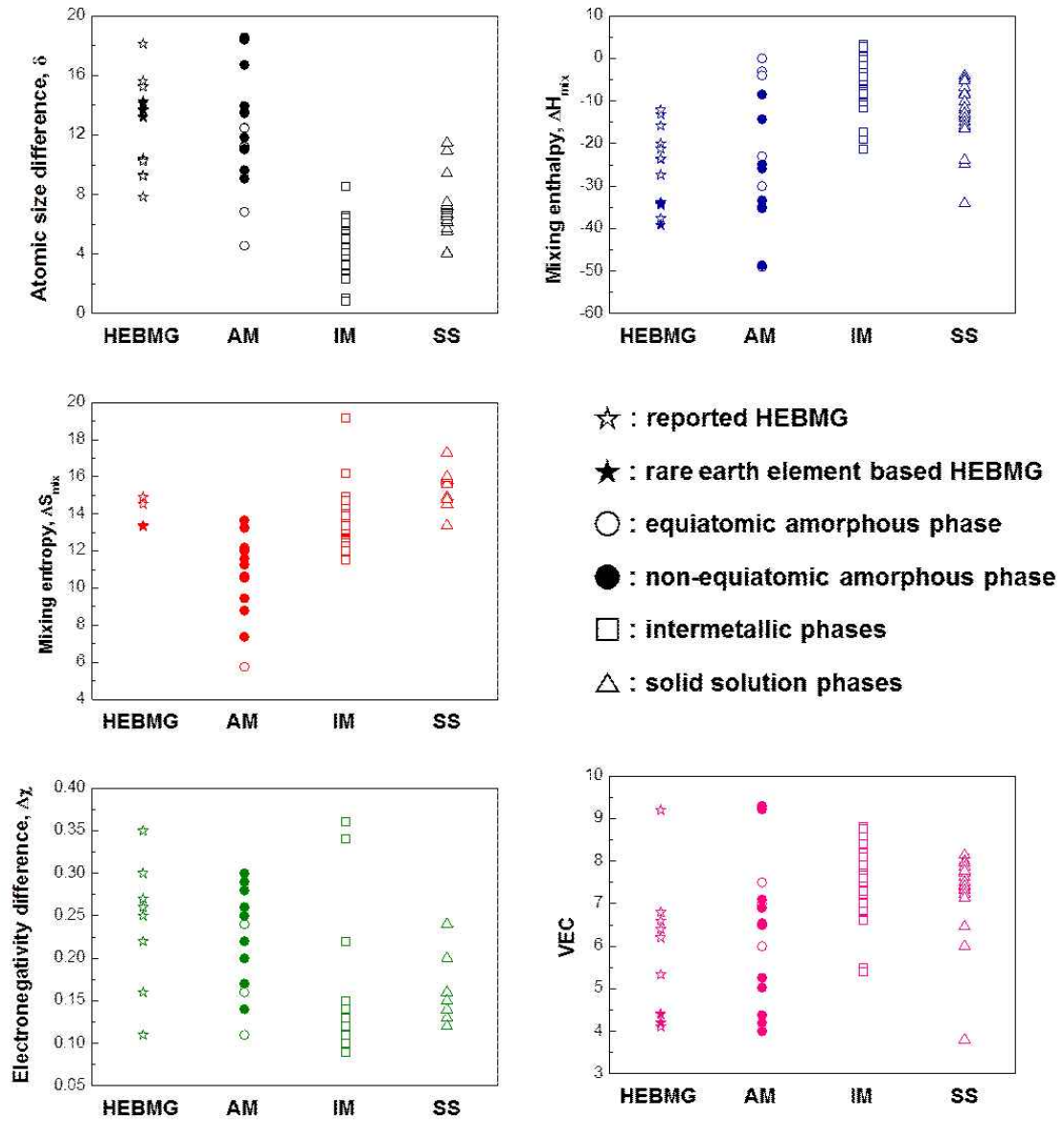
Fig. 5.1. 에서 볼 수 있듯이 고용체의 ΔH_{mix} 는 절대값이 거의 0에 가깝고 작은 δ 값과 큰 ΔS_{mix} 을 갖는 것을 알 수 있으며 반대로 비정질 합금은 조성에 관계없이 ΔH_{mix} 이 큰 음의 값을 가지며 δ 도 크고 대신 ΔS_{mix} 는 작은 값을 가진다.

ΔH_{mix} , δ , ΔS_{mix} 와 달리 ΔX 는 비정질 상 혹은 고용체 형성에 거의 영향을 주지 않으며 VEC는 비정질 상과 고용체 상 사이의 상 안정성에 대해 약한 연관성을 갖는 것처럼 보인다. 부연하면, VEC는 하이엔트로피 합금에서 FCC, BCC, 혹은 FCC와 BCC가 결합된 형태의 고용체 상의 형성 여부를 평가하는 인자로서 사용되며 8 이상의 큰 VEC 값을 가진 FCC 고용체를 가지고 6.87 이하의 작은 VEC 값을 가질 경우에는 BCC 고용체, 그 사이 영역에서는 FCC와 BCC가 혼합된 고용체를 형성하는 경향성을 보인다.

결과적으로 고용체는 $0 \leq \delta \leq 8.5$, $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$ kJ/mol, $11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19.5$ J/K·mol 내에 3개의 상 안정성 인자들이 있으며 비정질의 경우에는 $\delta \geq 9$, $-35 \leq \Delta H_{mix} \leq -8.5$ kJ/mol, $7 \leq \Delta S_{mix} \leq 14$ J/K·mol에 대해 형성된다. 반면에 금속간 화합물은 Fig. 5.1. 에서도 볼 수 있듯이 고용체와 비정질 상의 가운데 영역에 있으며 즉, 고용체가 형성되는 δ , ΔH_{mix} , ΔS_{mix} 범위에서 금속간 화합물은 형성될 수 있지만 비정질 합금은 거의 형성되지 않는다.

이에 반해 5개 이상의 합금화 원소들이 유사한 비율로 첨가된 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 경우 $\delta \geq 9$, $-49 \leq \Delta H_{mix} \leq -5.5$ kJ/mol, $7 \leq \Delta S_{mix} \leq 16$ J/K·mol 일 때 형성되며 첨가 원소 비율이 다른 벌크 비정질 합금과 거의 유사한 영역 내에 위치하므로 합금의 특성이 벌크 비정질과 유사한 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

Fig. 5.1. Effect of δ , ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , $\Delta\chi$, VEC on phase stability in multi-component alloys. [13]



제 2 절 Softening 거동

앞서 정리한 것처럼, 희토류 원소계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 경우, 3성분계 벌크 비정질 합금이나 4성분계 벌크 비정질 합금에서와 달리 나노인텐테이션 측정을 통해 측정된 나노경도와 환산 탄성 계수, 항복강도와 압축시험을 통해 측정된 탄성 계수 및 항복강도가 상대적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 같은 무질서한 비정질 구조를 가짐에도 하이엔트로피 특성을 가지는 경우 기계적 거동에서 softening 현상이 일어남을 의미한다. 본 연구에서는 개발된 합금의 독특한 softening 현상을 이해하고자 비정질 합금의 원자 간 결합력을 반영하는 지표인 fragility를 측정하여 고찰하였다. 단, 금속 비정질 합금에서 구할 수 있는 열역학적 fragility와 속도론적 fragility가 대응되므로 본 연구에서는 열역학적 fragility만을 고려하였다.

점도의 relaxation 과 calorimetric 법으로 측정되는 유리 천이 거동은 같은 시간 단위 내에서 나타나며 승온 속도에 따라 유리 천이 거동이 변하므로 승온 속도(Φ)는 비정질 합금의 fragility를 계산하는 대안으로서 이용할 수 있다. 따라서 유리천이온도(T_g)에 대한 승온 속도(Φ) 변화는 Vogel-Fulcher (VF) 형태의 관계식으로 유도될 수 있다.

$$\phi(T_g) = A \exp\left[\frac{D^* T_g^0}{T_g^0 - T_g}\right]$$

여기서, A 는 상수, T_g^0 는 VF 온도, D^* 는 strength parameter이며 T_g 와 $\ln\Phi$ 의 관계식을 위 식으로 fitting 함으로써 A , T_g^0 , D^* 값들을 얻을 수 있고 본 연구의 합금들에 대해 계산된 값을

Table 5.1 에 정리하였다. 이와 더불어, 다음과 같은 식을 통해 각 합금의 열역학적 fragility m 을 계산하였다.

$$m = \frac{\left(\frac{D^*}{\ln 10}\right)\left(\frac{T_g^0}{T_g}\right)}{\left(1 - \frac{T_g^0}{T_g}\right)}$$

위 식을 통해 계산된 Er55, Er36, Er18의 열역학적 fragility 는 각각 38, 44.07, 50.02이다. 더 큰 fragility index 값을 갖는 합금은 일반적으로 더 fragile 비정질 합금으로 평가할 수 있으며, 이는 온도에 따라 급격하게 액상의 구조가 변한다는 것을 의미한다. 즉, 상대적으로 더 fragile 한 비정질 합금일수록 합금 원소 간의 결합력이 작으며 금속 비정질 구조 내부에 free volume 이 상대적으로 많다는 것을 의미한다. 이러한 관점에서 볼 때, 상대적으로 큰 fragility 지표 값을 가지는 하이엔트로피 벌크 비정질 합금은 다른 비교군의 벌크 비정질 합금에 비해 상대적으로 원자 결합력의 약화 즉, free volume 양이 상대적으로 많은 것을 유추할 수 있다. 이는 앞에서 측정한 나노 경도, 탄성계수, 항복 강도와 같은 기계적 특성치가 하이엔트로피 벌크 비정질 합금에서 감소하는 softening 경향성과 잘 부합함을 알 수 있다.

Table. 5.1. Fitting parameter A, T_g^0 , D^* from relationship between T_g and $\ln\Phi$ of RE element based (HE)BMG using the VF equation.

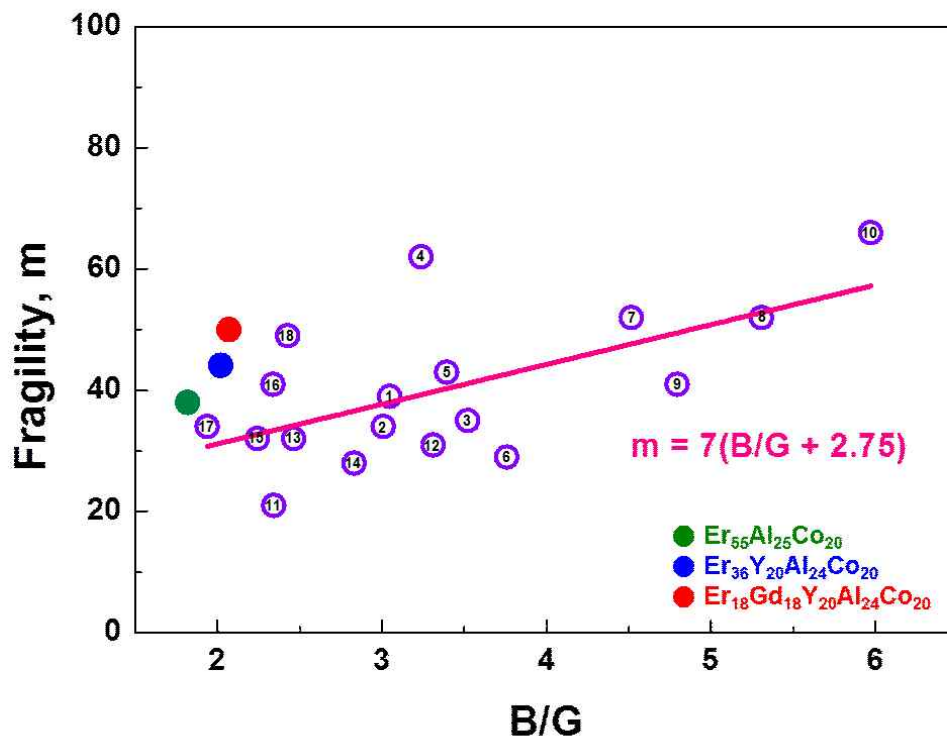
	A [x 10³]	T_g⁰ (K)	D[*]
Er₅₅Al₂₅Co₂₀	2.086	610.46	0.1787
Er₃₆Y₂₀Al₂₄Co₂₀	4.211	624.74	0.2579
Er₁₈Gd₁₈Y₂₀Al₂₄Co₂₀	14.867	644.97	0.2760

또한 본 연구에서는 이러한 고찰을 보다 명확히 하고자 계산된 fragility index 값과 대응되는 기계적 특성치 (B/G, Bulk modulus B와 shear modulus G 의 비) 변화와의 상관관계를 고찰하였다. 이를 위해 먼저 벌크 비정질 합금의 탄성 계수를 초음파 측정을 통해 측정하였으며, 이를 계산된 열역학적 fragility와 비교하고자 하였다. Fig. 5.2.에 도시한 바와 같이 일반적으로 다양한 벌크 비정질 합금 시스템에서 fragility와 탄성 특성을 대변하는 B/G 값은 대략적으로 선형적인 관계를 갖는 것이 보고되었다. 이러한 B/G 값은 합금의 brittleness를 나타내는 지표로서 작은 값을 가질수록 brittle fracture 거동을 나타냄을 의미한다. 본 연구의 하이엔트로피 벌크 비정질 합금 E18 에서 B/G 값과 m 값이 비교군의 벌크 비정질 합금인 Er55과 Er36 보다 상대적으로 큰 값을 가지는 것은 개발된 합금이 상대적으로 느슨한 비정질 구조를 형성하는 것을 의미하며, 이러한 구조적 특성은 softening 거동으로 이어져 벌크 비정질 합금의 취성 파괴 특성을 완화하는 다른 기구로 작용할 수 있음을 의미한다.

Fig. 5.2. Correlation between elastic property and fragility in bulk metallic glass system.[14]

$\text{Er}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ (green closed circle), $\text{Er}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ (blue closed circle), $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ (red closed circle)

1 : $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$, 2 : $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$, 3 : $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15.4}\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$,
 5 : $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{92}\text{Al}_8$, 6 : $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{92}\text{Al}_7\text{Gd}_1$, 7 : $\text{Pd}_{39.1}\text{Ni}_{10.1}\text{Cu}_{29.9}\text{P}_{20.9}$, 8 : $\text{Pd}_{77.5}\text{Si}_{16.5}\text{Cu}_6$,
 9 : $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, 10 : $\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$, 11 : $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$, 12 : $\text{Pr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$,
 13 : $\text{Gd}_{40}\text{Y}_{16}\text{Y}_{24}\text{Co}_{20}$, 14 : $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$, 15 : $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$, 16 : $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$,
 17 : $\text{Fe}_{70}\text{B}_5\text{C}_5\text{Si}_3\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{10}$, 18 : $\text{Ho}_{39}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Y}_{16}$



제 3 절 상 변태 거동

1. 안정 액상에서의 핵성장 거동 : 냉각에 따른 결정화 거동 고찰

본 실험에서는 한국표준과학연구원의 정전기 공중 부양 장치를 이용하여 10^{-7} torr의 고 진공 하에서 DSC에서는 실현하기 어려운 높은 승온, 냉각 속도로 시간에 따른 합금의 온도 변화를 상온부터 용융점 이상까지 살펴보고 냉각 시 합금의 불균일 핵생성 및 성장 거동을 분석하고자 하였다.

액체 상태의 금속을 냉각할 경우 내부의 원자 재배열에 의해 결정상이 형성되기 시작하며 과냉각 액체 영역에서 결정상이 액상에 비해 낮은 깃스 자유 에너지를 갖기 때문에 결정화 과정에서 열이 방출되어 온도가 증가하는 현상을 보이는 데 이를 recalescence (재열) 현상이라 한다.

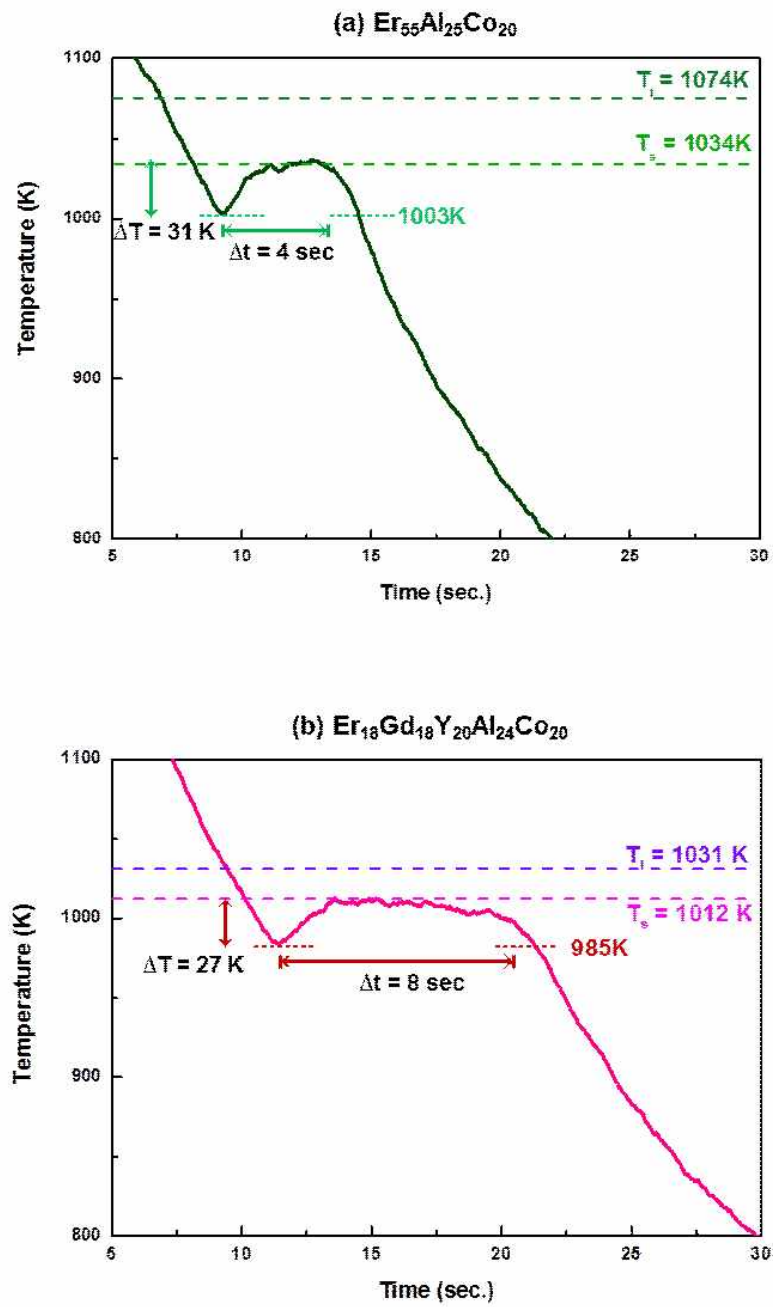
Er18 합금과 Er55 합금은 각각 5 mm, 2 mm 의 비정질 형성 최대 직경을 가지므로 정전기 공중 부양 장치를 이용하여 용융점 이상 온도까지 가열한 후 이를 냉각시킴에 따라 각각의 냉각 곡선을 비교하여 안정한 액상에서의 핵생성 및 성장 거동을 분석하고자 하였다.

Fig. 5.3. 에서 볼 수 있듯이 Er18과 Er55 비정질 합금의 경우 유사한 과냉도 하에서 핵생성이 발생하나 과냉이 끝나는 시점부터 이어지는 plateau 구간이 Er18에서 상대적으로 긴 것을 확인 할 수 있다.

일반적으로 비정질 합금에서 과냉이 클수록 핵생성에 대한 활성화 에너지를 감소시키므로 핵생성이 촉진되며 핵성장 거동은 장범위의

원자 확산에 의해 유발되므로 핵성장 속도는 합금의 확산 속도에 의존한다. 따라서 냉각 곡선에서 과냉 후 계속적으로 일정한 열방출이 일어나는 plateau 구간은 결정상이 성장하는 데 더 긴 시간을 필요로 한다고 할 수 있으며 이는 결정상 성장이 용이하지 않음을 의미한다. Er18 합금과 Er55 합금은 유사한 과냉도를 갖지만 과냉 후 plateau 구간이 더 긴 것을 통해 Er18 합금의 핵성장 거동은 상대적으로 억제되며 이는 Er18 합금의 느린 확산 속도를 반영한다. 이에 더불어, Er18 합금이 낮은 결정화 분율로 나노 크기의 결정상을 가질 수 있을 것을 암시한다. 이는 본 연구에서 개발된 하이엔트로피 벌크 비정질 합금 조성이 하이엔트로피 합금의 sluggish diffusion 효과에 의해 일반 비정질 합금에 비해 상대적으로 느린 결정화 거동을 나타내는 것을 대변하는 독특한 결과다.

Fig. 5.3. Cooling curve for (a) $\text{Er}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ BMG system (b) $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ HE-BMG system.



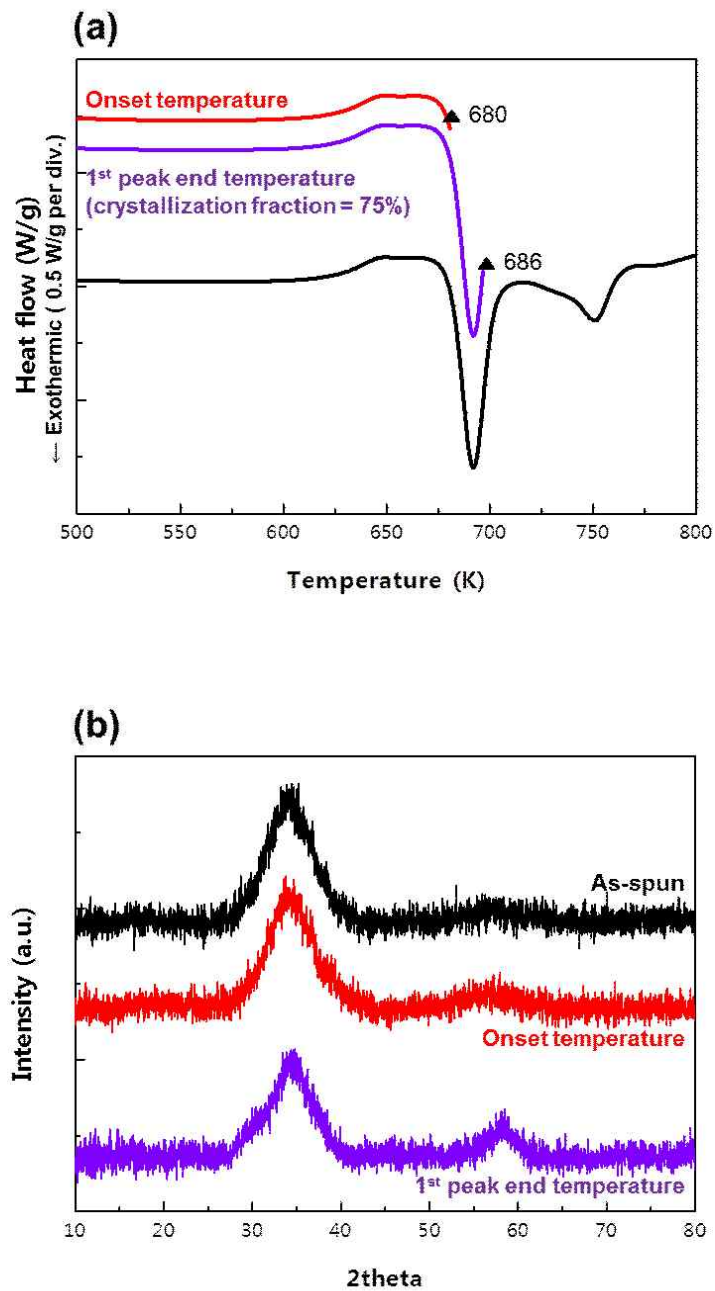
2. 준안정 액상에서의 핵성장 거동 : 열처리에 따른 결정화 거동 관찰

정전기 공중 부양 장치를 이용한 실험을 통해 안정한 액상에서 결정화 시 개발된 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 상대적으로 느린 결정화 거동을 규명하였으나, 느린 확산속도를 보다 명확하게 확인하고자 비정질상의 독특한 특성인 준안정 액상의 결정화 거동을 추가적으로 분석하였다. 이를 위하여 본 실험에서는 DSC로 정밀하게 열처리를 행하여 과냉각 액상을 거쳐 결정화가 일어나도록 하였으며 열처리 후 시편의 미세구조를 투과전자 현미경으로 관찰하여 결정상의 석출 유무와 결정상의 상분석을 진행하였다. Er18 시편의 열처리는 Fig. 5.4. (a)에 도시한 것처럼 as-spun 시편과 비교를 위해 결정화 개시온도 (680 K), 첫 번째 결정화 peak 면적의 3/4 지점(결정화 분율 약 75%)까지 순차적으로 행하였다. 열처리시 overshoot을 방지하기 위해 20 K/min 로 승온하였으며 열처리 온도 도달 즉시 상온으로 냉각하였다.

XRD 결과 (Fig. 5.4. (b))에서 볼 수 있듯이 as-spun 시편은 $2\theta = 34^\circ$ 근처의 반가폭이 넓은 peak만 가지는 것으로 보아 완전한 비정질상인 것을 유추할 수 있으며 하지만 두 가지 열처리 후 시편에 대해 첫 번째 결정화 peak 면적의 3/4 지점까지 열처리한 시편의 두 번째 halo ($2\theta = 58^\circ$)의 intensity가 약간 증가하는 것 이외에는 XRD 측정을 통해 결정화의 뚜렷한 변화를 확인할 수 없었다.

따라서, 열처리에 따른 구조적 변화를 보다 명확히 규명하고자 우선적으로 as-spun 시편을 TEM 으로 관찰하였다. Fig. 5.5. 에 도시한 바와 같이 as-spun Er18 시편은 균일한 컨트라스트를 보이는 명시야상 (Bright field, BF) 이미지와 halo ring만 보이는 제한 시야 회절 도형

Fig. 5.4. (a) DSC traces showing the annealing conditions (680 K and 686 K) and (b) X-ray diffraction patterns of as-spun and heat treated ribbons.



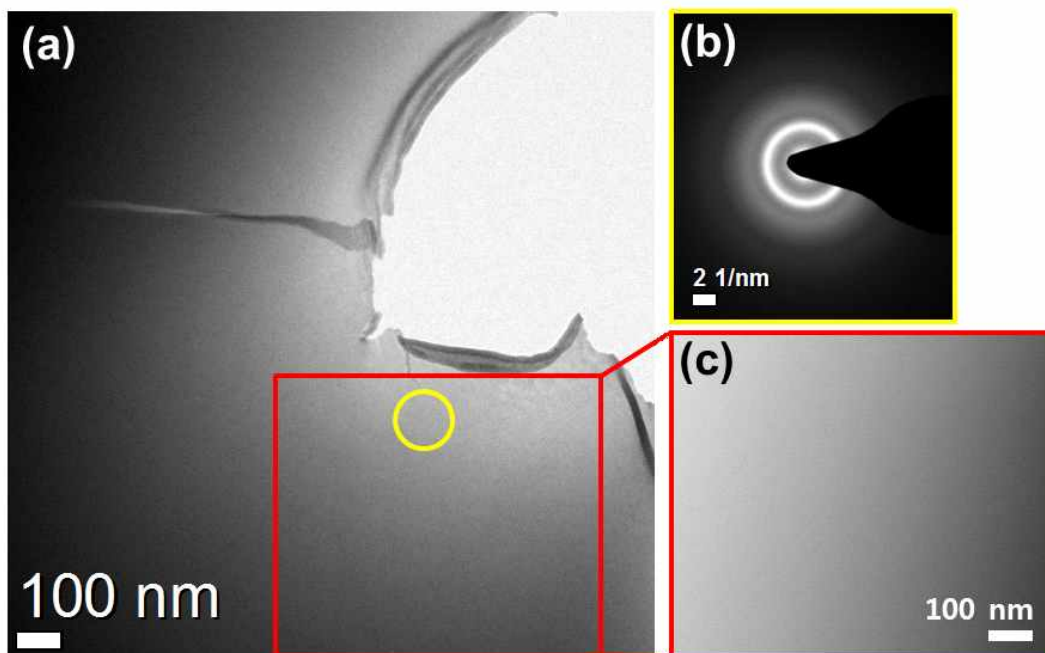
(Selected area diffraction pattern, SADP)으로부터 완전한 비정질 상임을 알 수 있었으며 HAADF (High angle angular dark field) STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) 이미지를 (본문에는 실지 않았음.) 통해 불균일 조성 분포 여부를 확인하였으나 관찰한 영역 모두에서 균일한 콘트라스트를 나타내는 것으로 보아 균일한 조성의 비정질상이 존재하는 것으로 보인다. 또한 as-spun 시편의 5개의 영역에서 EDS 를 측정된 결과 모두 nominal 조성 ($\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$)과 오차 범위 내에 있는 것을 확인하였다.

결정화 개시 온도까지 열처리한 하이엔트로피 비정질 합금 (Er_{18})에 대한 TEM 명시야상에서 볼 수 있듯이 평균 약 16 nm 정도 직경의 구 형태의 결정상이 비정질 기지에 석출되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 비정질 상의 halo ring 패턴에 나노 결정상의 존재를 암시하는 회절점들이 있는 제한 시야 회절 도형 결과로부터 결정화 개시 온도에서 열처리한 경우 나노 결정상이 석출되었다는 것을 알 수 있었다. 석출된 나노 결정들의 상분석을 위해 제한 시야 회절 도형과 고분해능 이미지로부터 Fast Fourier transformation (FFT) 하여 얻은 회절 도형들을 분석해보았다. (Fig. 5.6.~5.7.)

JCPDS 카드와 DIPANA software를 사용한 시뮬레이션결과를 바탕으로 상을 분석하였으며 Fig. 5.6. (c) 에 나타난 회절점과 원의 중심간의 거리를 r 로 나타내었으며 이를 역수화하여 면간 거리 d 로 나타내었다. (Fig. 5.6. (d)) 회절점 1, 2, 3, 4, 5번은 YAl (space group: $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221), $a=3.754$) 에 의한 것임을 확인하였다. (Fig. 5.7.)

$\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 리본 시편을 첫 번째 peak 의 3/4 지점까지 열처리를 진행한 후 투과전자현미경으로 이미지를 관찰한 결과는 Fig. 5.8. 에 보였다. 첫 번째 결정화 peak 면적의 3/4 지점까지 열처리하였을

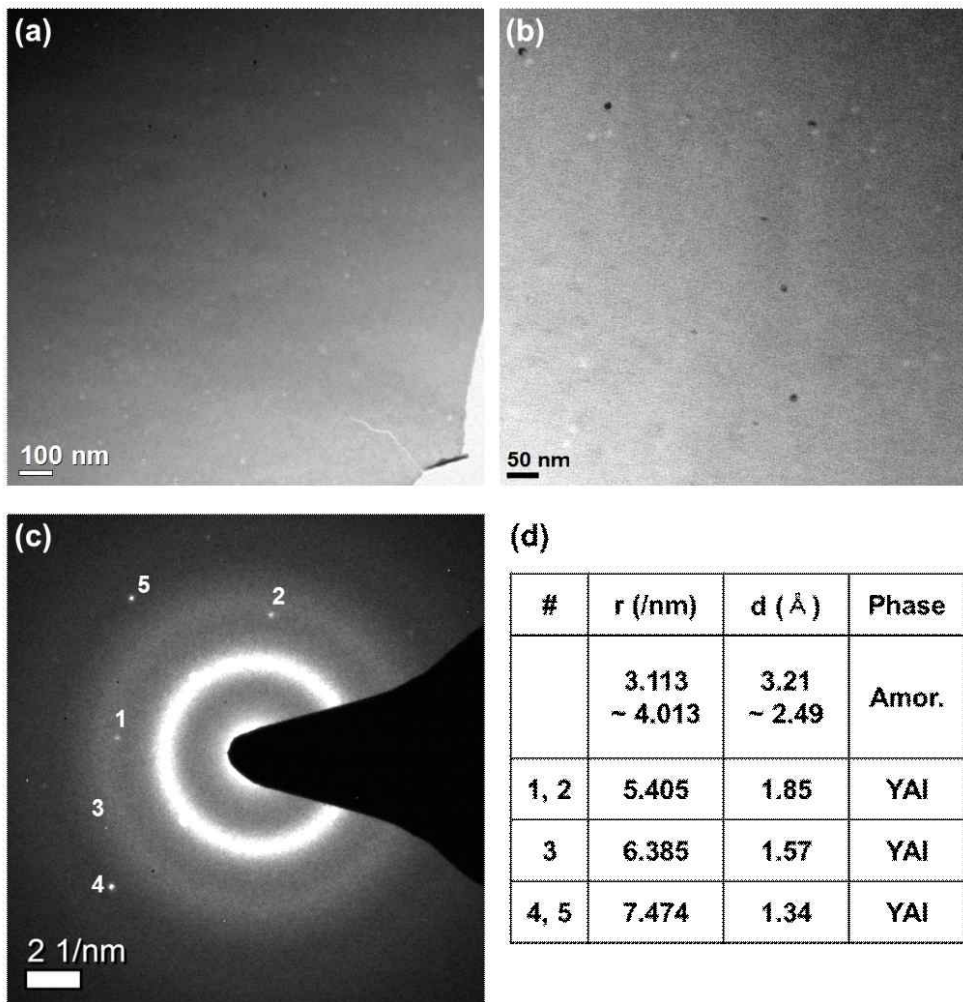
Fig. 5.5. (a) TEM BF, (b) SADP, (c) HAADF STEM image, (d) EDS quantification result of as-spun $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ high entropy bulk metallic glasses.



(d)

Element	Er(L)	Gd(L)	Y(K)	Al(K)	Co(K)
Atomic %	23.88	18.36	17.2	21.58	18.95

Fig. 5.6. (a) BF TEM image, (b) magnified BF TEM image, (c) SADP for aperture with a diameter of 130 nm (d) indexing result of phase identification in $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ as-spun sample annealed at onset temperature(680K).



때에도 결정화 개시 온도까지 열처리한 시편과 유사한 구 형태의 결정상이 석출된 것을 확인하였으며 TEM 이미지에서 결정상의 크기를 측정하였을 때 결정화 개시 온도까지 열처리한 시편의 경우 약 16 nm 직경의 결정상이 관찰되는 반면 후자의 경우 평균 직경이 각각 19 nm, 12 nm 인 2 개의 결정상이 분포하는 것으로 파악되었다. HAADF STEM 이미지로 관찰한 결과 비정질 기지보다 결정상이 더 어둡게 나타나므로 석출된 결정상은 원자 번호가 낮은 Al-rich 상으로 예상된다.

이러한 결정화 거동은 Er18의 첫 번째 결정화 거동 peak에서 두 가지 이상의 다상 결정화 거동이 일어남에 기인되며, 우선적으로 형성된 결정상의 평균 크기가 시간이 지나도 크게 증가하지 않음을 통해 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 경우 과냉각 액상상태에서 결정화 시 상대적으로 느린 결정 성장 속도를 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

이상의 결과를 통해 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 경우 안정 액상과 준안정 액상 모두에서 상대적으로 느린 확산속도를 가지는 것으로 유추할 수 있으며, 이러한 결과는 하이엔트로피 합금의 주요 특성과 잘 부합하는 독특한 성질이다.

Fig. 5.7. AlY nanocrystalline : (a) HR image, (b) FFT image (inset) of $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ high entropy bulk metallic glasses annealed at onset temperature.

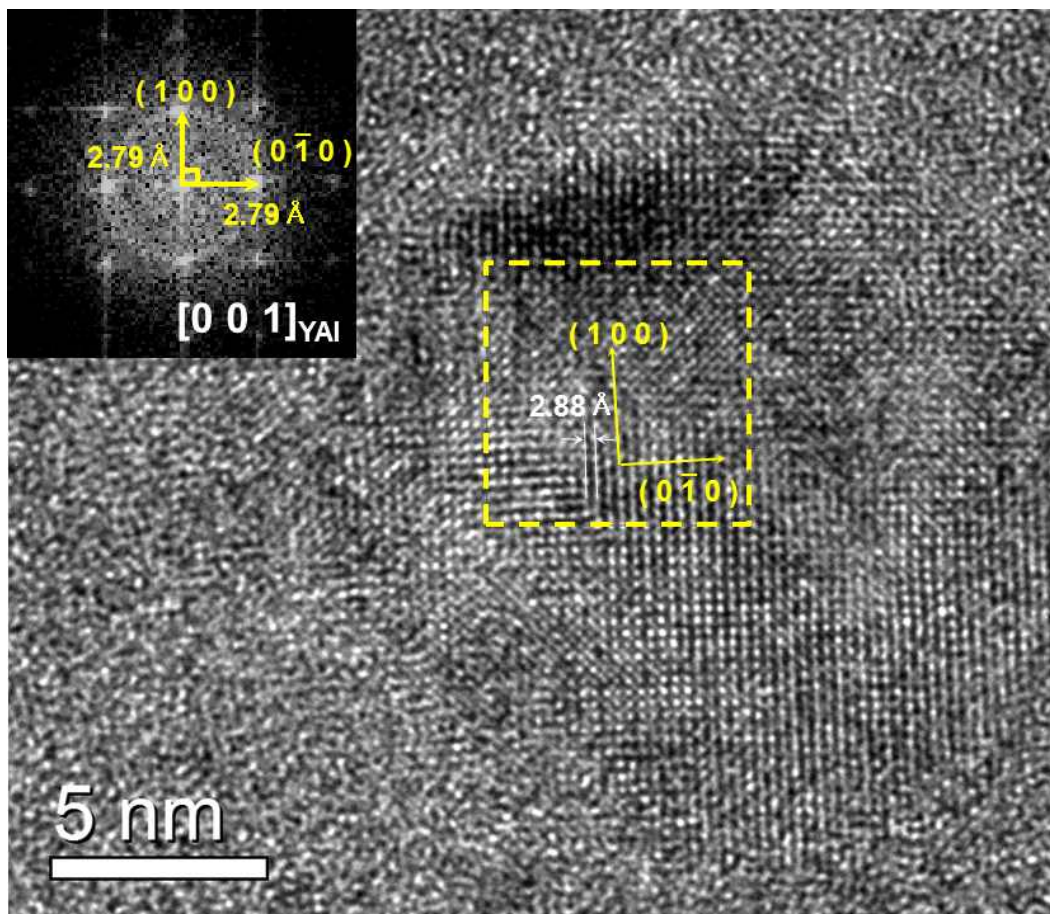
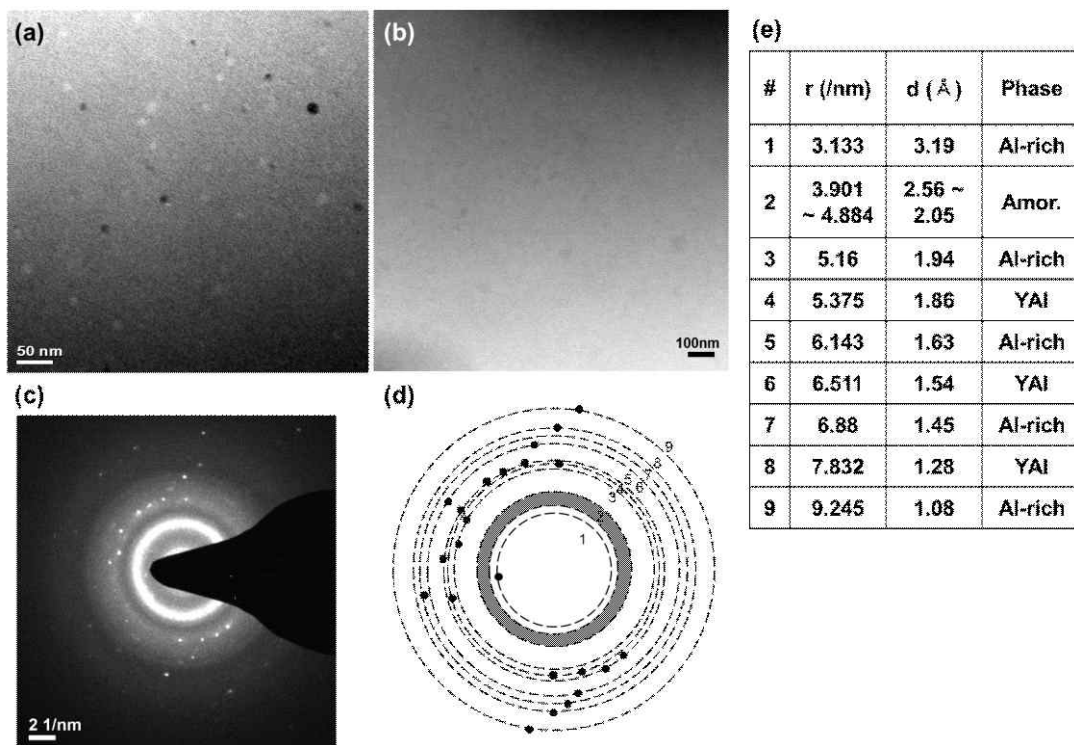


Fig. 5.8. (a) BF TEM image, (b) HAADF STEM image, (c) SADP for aperture with a diameter of 130 nm (d) schematic diagram of (c), (e) indexing result of $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ as-spun sample annealed at 1st peak end temperature (686K).



제 6 장 결론

본 연구에서는 3 성분계 희토류 원소 계 벌크 비정질 합금에서 합금 설계를 시작하여 유사한 특성을 보이는 희토류 원소들의 추가 첨가를 통해 4 성분계 합금시스템에서 비정질 형성능이 증가할 수 있다는 점에 착안하여 희토류 원소계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금을 제조하고자 하였으며 새롭게 개발된 합금 시스템에 대하여 비정질 형성능을 평가하고 기계적 특성 및 결정화 거동을 분석하였다.

- (1) $\text{Er}_{36}\text{Gd}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 와 $\text{Nd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 성분계 신합금 조성에서 최대 2 mm 까지 벌크 비정질화가 가능함을 확인하였다.
- (2) 다양한 4 성분계 희토류 계 벌크 비정질 합금조성을 기반으로 하여 1mm 이상의 벌크 비정질화가 가능한 $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Ni}_{20}$, $\text{Er}_{18}\text{Nd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Gd}_{18}\text{Nd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{18}\text{Nd}_{18}\text{Gd}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 5 가지 하이엔트로피 벌크비정질 합금을 개발하였으며, 특히 $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 합금의 경우 최대 5 mm 까지 벌크 비정질화가 가능함을 확인하였다.
- (3) 합금 원소 간 혼합열과 원자 크기 차이를 반영하는 표준화된 mismatch 엔트로피 값을 적용하여 희토류 원소 계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금을 분류하였으며, 희토류 원소계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 경우 일반적인 벌크 비정질 합금과 유사한 혼합열 값과 상대적으로 큰 표준화된 mismatch

엔트로피 값을 가지므로 벌크 비정질 합금의 특성을 따라간다고 할 수 있다.

- (4) 다성분계 합금의 상 안정성 평가 인자는 합금 원자간 크기 차이, 혼합열, 혼합 엔트로피, 원자가 전자 농도, 전기 음성도 차이가 있으며 합금 원자 간 크기 차이, 혼합열, 혼합엔트로피는 비정질 합금 설계의 경험 법칙에 기인하며 비정질상 혹은 고용체상 형성 유무 논의시 적합하다. 반면에 원자가 전자 농도, 전기 음성도 차이는 하이엔트로피 합금에서 형성하는 고용체의 종류와 연관성이 있다.
- (5) As-spun 리본의 나노인덴테이션 실험과 벌크 시편의 압축 시험을 통해 3 성분계, 4 성분계 희토류 원소계 벌크 비정질 합금과 5 성분계 희토류 원소계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 기계적 특성을 고찰한 결과, 개발된 희토류 원소계 하이엔트로피 벌크 비정질 합금이 일반적인 벌크 비정질 합금에 비해 상대적으로 더 작은 나노 경도, (환산) 탄성 계수, 항복 강도 값을 가져 softening 거동을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이러한 하이엔트로피 벌크비정질 합금의 softening 거동은 일반 벌크 비정질 합금의 취성 특성을 개선하는데 활용될 수 있을 것으로 기대된다.
- (6) 본 연구를 통해 개발된 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 softening 거동은 개발된 합금의 fragility 지표 값과 B/G 값이 비교군의 벌크 비정질 합금에 비해 상대적으로 커지는 것을 통해 이해할 수 있으며, 이는 개발된 하이엔트로피 비정질

합금이 일반 벌크 비정질 합금에 비해 상대적으로 많은 free volume 을 가진 fragile 한 상태의 비정질임을 의미한다.

- (7) 회토류 원소계 하이엔트로피 비정질 합금의 상변태 거동은 안정한 액상으로부터 냉각에 의한 결정화 거동과 비정질 상에서 과냉각 액상을 거쳐 열처리 후 나타나는 결정화 거동을 고찰함으로써 비교군의 벌크 비정질 합금에 비해 상대적으로 느린 확산속도에 기인한 나노 결정화 거동을 유발함을 확인할 수 있었으며, 이러한 특성은 개발된 합금이 하이엔트로피 합금의 특성을 나타냄을 보이는 독특한 결과이다.

위와 같은 결과를 통하여 본 연구에서 개발한 하이엔트로피 벌크 비정질 합금은 기존 벌크 비정질 합금의 특성과 새롭게 개발된 하이엔트로피 합금의 특성을 동시에 가진 독특한 신 합금 시스템을 규명할 수 있었다. 결론적으로 신개념 하이엔트로피 벌크 비정질 합금의 개발 및 특성 분석에 관한 본 연구를 통하여 다성분 합금 시스템의 대표 격인 벌크 비정질 합금과 하이엔트로피 합금의 가교역할을 하는 신합금 시스템을 개발함으로써, 향후 독특한 다기능 특성을 가진 다성분 합금시스템 개발의 초석을 다질 수 있었다.

참 고 문 헌

1. H.Y. Ding and K.F. Yao, *J. Non-Cryst. Solids*, 2013. 364: p. 9-12.
2. 박은수, 한국주조공학회지, 2009. 제29권(제2호): p. 53-589.
3. R. Busch, J.S., and W.H. Wang, *MRS Bull*, 2007. 32(8): p. 620-623.
4. Z.P. Lu, C.T. Liu., *Intermetallics*, 2004. 12(10-11): p. 1035-1043.
5. Y. Zhang, Y.J. Zhou., J.P. Lin, G.L. Chen and P.K. Liaw, *Adv. Eng. Mat.*, 2008. 10(6): p. 534-538.
6. K.Y. Tsai, M.H.Tsai. and J.W. Yeh, *Acta Mater.*, 2013. 61: p. 4887-4897.
7. C.J. Tong, M.R. Chen., J.W. Yeh, S.J. Lin, S.K. Chen, T.T. Shun, and S.Y. Chang, *Met. Mater. Trans. A.* , 2005. 36A: p. 1263-1271.
8. C.J. Tong, Y.L. Chen, J.W. Yeh, S.K. Chen, T.T. Shun, C.H. Tsau and S.Y. Chang. *Met. Mater. Trans. A.*, 2005. 36A: p. 881-893.
9. S. Li, R.J. Wang, M.X. Pan, D.Q. Zhao and W.H. Wang, *J. Non-Cryst. Solids*, 2008. 34: p. 1080-1088.
10. S. Li, X.K. Xi, Y.X. Wei, Q. Luo, Y.T. Wang, M.B. Tang, B. Zhang, Z.F. Zhao, R.J. Wang, M.X. Pan, D.Q. Zhao and W.H. Wang, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 2005. 6: p. 823-827.
11. X.D. Hui, Z.Y. Xu, Y. Wu, X.H. Chen, X.J. Liu and Z.P. Lu, *Chin. Sci. Bull.*, 2011. 56(36): p. 3978-3983.
12. Q. Luo, W.H. Wang, *J. Non-Cryst. Solids*, 2009. 355: p. 759-778.
13. S. Guo, C.T. Liu., *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 2011. 21: p. 433-446.
14. W.H. Wang, *J. Appl. Phys.*, 2006. 99(093506).
15. A.L. Greer, *Science*, 1995. 267(5206): p. 1947-1953.
16. A. Inoue. *Acta Mater.*, 2000. 48: p. 279-306.
17. T. Saito, T. Furuta, J. H. Hwang, S. Kuramoto, K. Nishino, N. Suzuki, R. Chen, A. Yamada, K. Ito, Y. Seno, T. Nonaka, H. Ikehata, N.

- Nagasako, C. Iwamoto, Y. Ikuhara and T. Sakuma, *Science*, 2003. 300(5618): p. 464-467.
18. M.H. Chuang, M.H. Tsai, W.R. Wang, S.J. Lin, and J.W. Yeh, *Acta Mater*, 2011. 59: p. 6308-6317.
 19. J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, and S.Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, 2004. 6(5): p. 299-303.
 20. J.E. Huheey, *Inorganic chemistry : principles of structure and reactivity*. 3rd ed. 1983: New York : Harper & Row, c1983. .
 21. A.Z. Zelikman, O.E. Krein, G.V. Samsonov, *Metallurgy of Rare Metals*. Vol. 258. 1966, Jerusalem: Israel program for Scientific Translations.
 22. C. Suryanarayana, A. Inoue, *Bulk Metallic Glasses*. 2011: Taylor & Francis Group.
 23. C.A. Angell, *Science*, 1995. 267: p. 1924-1935.
 24. G.J. Fan, E.J. Lavernia, R.K. Wunderlich and H.J. Fecht, *Phil. Meg.*, 2004. 84(23): p. 2471-2484.
 25. L. Shadowspeaker and R. Busch, *Appl. Phy. Lett.*, 2004. 85(13): p. 2508-2510.
 26. 박은수, *한국주조공학회지*, 2009. 제29권(제4호): p. 1-9.
 27. Y.Z. Zhou, Y. Zhang, Y.L. Wang, and G.L. Chen, *Appl. Phy. Lett.*, 2007. 90(181904): p. 1-4.
 28. C.Y. Hsu, C.C. Juan, W.R. Wang, T.S. Sheu, J.W. Yeh and S.K. Chen, *Mater. Sci. Eng. A*, 2011. 528: p. 3581-3588.
 29. T.T. Shun, C.H. Hung, C.F. Lee, *J. Alloy. Comp.*, 2010. 493: p. 105-109.
 30. W.Y. Tang and J.W. Yeh, *Metall. Mater. Trans. A*, 2009. 40A: p. 1479-1486.
 31. C.C. Tung, J.W. Yeh., T.T. Shun, S.K. Chen, Y.S. Huang and H.C. Chen, *Mater. Lett.*, 2007. 61: p. 1-5.
 32. A. Takeuchi, N.Chen, T. Wada, Y. Yokoyama, H. Kato, A. Inoue and

- J.W. Yeh, *Intermetallics*, 2011. 19: p. 1546-1554.
33. L. Ma, L.Wang, T. Zhang and A. Inoue, *Mater. Trans., JIM*, 2002. 43(2): p. 277-280.
34. K. Zhao, X.X. Xia., H.Y. Bai, D.Q. Zhao and W.H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2011. 98(141913): p. 1-3.
35. X.Q. Gao, K.Zhao, H.B. Ke, D.W. Ding, W.H. Wang and H.Y. Bai, *J. Non-Cryst. Solids*, 2011. 357: p. 3557-3560.
36. A. Peker and W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, 1993. 63: p. 2342-2344.
37. F. Guo, H.J. Wang, S.J. Poon and G.J. Shiflet, *Appl. Phys. Lett.*, 2005. 86(091907): p. 1-3.
38. J.M. Park, H.J. Chang, K.H. Han, W.T. Kim and D.H. Kim, *Scripta Mater*, 2005. 53: p. 1-6.
39. M.Q. Tang, H.F. Zhang, Z.W. Zhu, H.M. Fu, A.M. Wang, H. Li and Z.Q. Hu, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2010. 26(6): p. 481-486.
40. J.M. Park, G.Wang, S. Pauly, N. Mattern, D.H. Kim and J. Eckert, *Matall. Mater. Trans. A*, 2010. 42A: p. 1456-1462.
41. G.W. Lee, *KRISS material*, Editor.
42. W.C. Oliver and G.M. Pharr, *J. Mater. Res.*, 1992. 7(6): p. 1564-1583.
43. R. Li, S.Pang, C. Ma and T. Zhang, *Acta Mater.*, 2007. 55: p. 3719-3726.
44. A. Takeuchi and A.Inoue, *Mater. Trans., JIM*, 2000. 41(11): p. 1372-1378.
45. C.E. Packard and C.A.Schuh, *Acta Mater.*, 2007. 55: p. 5348-5358.
46. T.H. Ahn, C.S. Oh., K. Lee, E.P. George, H.N. Han, *J. Mater. Res.*, 2011. 27(1): p. 39-44.
47. H. Bei, Z.P. Lu and E.P. George, *Phys. Rev. Lett.*, 2004. 93(12): p. 125504-1-4.
48. T.G. Nieh, C. Schuh, J.Wadsworth and Y. Li, *Intermetallics*, 2002. 10: p. 1177-1182.

Abstract

Unlike conventional alloy system, newly developed high entropy alloys (HEAs) contain multi-elements as major constituents. These HEAs lead to high mixing entropy and formation of simple solid solution rather than intermediate or intermetallic compound. In this study, by investigating high entropy bulk metallic glass to bridge both high entropy alloy and bulk metallic glass, the structure and properties of multicomponent systems with high configuration entropy could be understood well. Especially, rare earth (RE) elements based BMGs has relatively high glass forming ability and rare earth element group has similar properties among them so, RE elements based high entropy in amorphous state has a characteristic of high entropy alloy and bulk metallic glass. So, with RE elements, high entropy bulk metallic glass is fabricated and they have characteristics of bulk metallic glass system in terms of normalized mismatch entropy and phase stability parameter. Their thermal properties, glass forming ability and mechanical property are evaluated and Er-Gd-Y-Al-Co system has relatively lower glass transition temperature, nano-hardness, elastic modulus, and yield strength compared with RE element based ternary or quaternary system. In addition, with the fragility, parameter of relative atomic bonding between the components, each alloy systems could be explained by relative free volume amount in the systems. In addition, to compare

with characteristic of high entropy alloy, sluggish diffusion, one of 4 core properties, is considered. First of all, phase transformation from stable liquid to solid is evaluated by electrostatic levitation in KRISS. Compared with other system like $\text{Er}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ has lower undercooling and long time to grow, which means they have growth rate distribution by multiple phase precipitation. Secondly, in terms of phase transformation from metastable liquid to solid, nanocrystallization occur during non-isothermal annealing up to 1st end peak and each phases are Al rich phase.

keywords : rare earth element, metallic glass, high entropy alloy, high entropy effect, high entropy bulk metallic glass, crystallization, sluggish diffusion, nanocrystalline structure.

Student Number : 2012-20591