한국부식학회지
Jeurnal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 8, No. 4, Dec. 1979

＜産學協同＞

비정질재료의 구조와 특성

金 晃 燮
한양대학교 화학공학과

Structure and Properties of Amorphous Materials

Myun Sup Kim
Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

1. 서 론

옛부터 유리 등 우리 생활에 밀접한 관계를 가지고 있는 비정질재료는 근래에 기계적성질, 내식성, 반도체로서의 성질, 자기특성 등에서 종래의 결정금속에서는 얻을 수 없었던 새로운 기능이 발견되어 우리의 흥미를 끈다[1~2]. 그 중 특히 비정질재료에는 강한 내식성이 있음이 알려져 부식 및 방식에 관심을 가진 우리들을 기쁘게 한다. 그런데 원자배열이 불규칙한 비정질재료는 결정질재료와는 달리 비평형상태에 있으므로 구조완화의 문제를 지니고 있다. 합금을 구성하는 금속과 반금속원소의 원자배열이나 결합성이 여러 특성을 결정한다고 볼 수 있으므로 그 구조가 잘 알려져야 그 특성도 잘 설명될 수 있을 것인데 비정질재료는 원자배열이나 결합성이 뚜렷하지 못하여 그 구조를 직접적으로 조사하는 것은 대단히 어렵다. 그러나 여러 자료와 계산으로부터 구조의 개념이 떠오르고 여러 특성과 관련지어져 이론이 전개되어 가고 있다.

비정질금속은 한편 금속유리라고도 불리운다. 1970년대에 들어서서 용융상태로부터 급냉각응결시키는 방법으로 비정질금속이 만들어져 여러 성질의 자료가 많이 얻어졌다. 그 중에서도 piano선에 버금하는 강한 강도를 가진 합금선, Cr를 함유하는 합금으로 stainless steel에 못지 않는 내식성을 가진 재료등은 종래의 금속재료의 벽을 뚫은 획기적인 것이라 하지 않을 수 없다.

비정질금속은 금속광택을 가지고 있고 전기전도성이 크다는 점등으로 보아 금속으로서의 특징을 가지나 비정질 상태를 쉽게 얻을 수 있기 위한 조성상의 제한을 받는다. 즉 많은 경우에 주원소가 Fe, Co, Ni, Pd, Au 등의 전이금속이나 귀금속이고 P, C, B, Si 등의 반금속을 15~30원자% 함유한다. 또한 거시적으로는 등방성으로 결정입계가 없고 균일한 물질이다. 환원하면 많은 불순물을 함유하고 있으면서도 전체적으로는 균일하다는 특징을 가지고 있다.

비정질재료의 특성에 관해 연구한 영국의 Cambridge 대학의 Mott 교수가 1977년에 유리 중의 중성자에 관한 전기물성의 이론연구로 Nobel 물리학상을 받았음은 잘 알려진 사실이다.

2. 비정질

종래의 산화유리 gel, 탄소 등 비정질재료와 더불어 비정질재료를 대략적으로 분류하면 Table 1과 같다.

비정질과 결정의 구별은 X선회절에서 예리한 peak을 나타내지 않고 현미경 또는 전자현미경으로 결정특유의 명확한 모양을 가지고 있지 않은 것의 확인 등으로 이루어진다.

유리와 비정질의 관계는 애매하다. 좁은 의미로 정의하면 유리는 용융물이 결정되지 않고 냉각된 무기물질이라 할 수 있다. 증착등 용융이외의 새로운 방법으로 만든 비정질은 유리 중에 포함시키지 않는 것이 관례이다. 좁은 의미의 정의를 버리고 물질의 상태, 성질을 중심으로 정의하는 입장에서는 종래의 유리에 공통인 성질을 구비하고 있는 경우 즉 온도에 따라 부피, 열용량 등이 연속적으로 변하고 열팽창계수 등은 불연속적으로 변하는 유리전이점이 존재하고 그 점 근

Table 1 Classification of the amorphous materials

	Classification	Materials	Chemical composition
1	Oxide glass	Plate glass	SiO_2, $16Na_2O \cdot 12CaO \cdot 72SiO_2$
2	Gel	Silica gel	SiO_2 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$
3	Amorphous chalcogenide semiconductor	Selenium film for recopy	Se As_{40} Se_{30} Te_{30}
4	Amorphous element semiconductor	Amorphous silicon film for solar cell	Si Ge
5	Amorphous carbon	Glassy carbon carbon black	C
6	Amorphous metal	Iron, Nickel Magnetic alloy	Fe Ni $Fe_{80} \cdot P_{13} \cdot C_7$

Table 2 Methods of preparation of the amorphous materials

		Methods	Materials
1	from Liquid	Rapid Cooling Hydrolysis Electrolysis	Metal Gel Film
2	from Vapor	Deposition Discharge Pyrolysis	Semiconductor film Metal film Carbon film SiO_2–TiO_2 glass Carbon black
3	from Crystal	Pyrolysis Neutron bombardment	

방에서 점도가 10^{13} poise정도이면 그 비정질을 유리라고 불러도 좋다. 이와 같은 점이 입증되면 chalcogenide 유리, 금속유리, 고분자유리 등으로 불러도 좋으나 이와 같은 입증이 어려운 Si, Ge 등의 반도체, 유리상탄소, carbon black, gel 등은 유리라기보다 비정질이라는 것이 타당하다.

비정질재료는 액체의 냉각 또는 기체의 증착[3~6]등의 방법으로 만들어지는데 그의 대략적인 분류는 Table 2에 실었다. 액체로부터 만들 때에는 급냉하고 기체로부터 만들 때에는 증착기판의 온도를 낮게함으로서 안정한 결정으로 되기 위한 원자의 이동을 방해하는 것이 비정질을 얻는 좋은 방법이다. 보통 액체의 냉각에 의하여 큰 덩어리, 얇고 긴 조작, 섬유 등의 성형품을 만들고 기체의 응축에 의하여 비정질 막을 만든다. 고체와 공격으로 되어 있는 gel은 용액반응, 가수분해 등에 의하여 만들어 진다. 열분해, 중성자의 조사, 충격, 마쇄 등에 의해 격자를 파괴하면 결정 고체로부터 직접 비정질이 얻어진다. 같은 화학적조성의 비정질상태를 다른 방법으로 만들어 비교하면 재미있다.

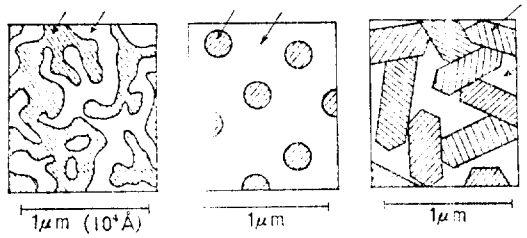
3. 비정질의 구조

비정질의 구조는 조직구조, 좁은범위의 구조, 넓은 범위의 구조의 셋으로 구분하는 것이 편리하다.

조직구조는 수십 Å 이상의 조직을 표시하는 구조이다. 두 개 이상의 비정질상이 존재하는지, 각 상이 어떤 화학조성으로 어떤 모양을 하고 있는지가 문제로 된다. 분상조직에는 Fig. 1의 a에 나타낸 엉켜진 구조와 Fig. 2의 b에 나타낸 방울구조가 있음이 분상현상의 실험적 이론적 결론으로 부터 알려졌다[7~9]. 참고적으로 Fig. 1의 c에 결정화유리의 조직을 표시하였다. 이것은 결정을 포함하므로 비정질은 아니다.

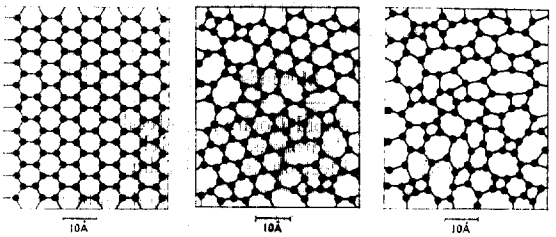
좁은 범위 구조는 수 Å의 범위의 어떤 원자와 그것에 배위되어 있는 인접원자인 제 1 배위권 즉 구조단위 내에 있는 원자배열을 나타내는 구조이다. 화학결합의 성격과 세기를 직접 반영하는 원자의 산화수, 배위수, 결합거리, 결합각 등을 말한다. 이것은 X선회절, 적외, Raman, X선분광, 가시자외분광 등 각종 수단으로 조사해 보면 각각의 비정질상태에 대하여 닮은 조성의 결정과 같은 구조단위, 배위수, 원자간거리가 인정된다. silica 와 규산염유리, silica gel 에서는 SiO_2 4면체, 비정질 Si, Ge 에서는 diamond 4면체, 비정질 탄소에서는 graphite 결정과 같은 6각환 또는 diamond 형 4면체, 비정질 금속에서는 결정금속과 같은 면심입방 cell 등의 구조단위이다. 따라서 비정질상태는 비슷한 조성의 결정과 같은 좁은 범위 구조를 가지고 있다고 할 수 있다.

넓은 범위 구조는 수 Å 내지 수십 Å의 넓은 범위에서의 구조단위의 연결법 즉 비정질상태의 정체가 무엇인가에 달려 있어 현재 논쟁이 구구하게 벌어지고 있



a. amorphous state b. amorphous state c. crystalline glass

Fig. 1 Structure of amorphous materials and crystalline glass



a. crystal　　b. amorphous　　c. amorphous

Fig. 2 Models of crystal and amorphous structure

다. 논의되는 점은 Fig. 2의 b에 나타낸 바와 같은 연속불규칙망상구조라는 설과 Fig. 2의 c에 나타낸 바와 같은 미결정을 함유하는 구조라는 설이다. 실은 이 문제는 산화물유리에 관해 40여년 전에 논의되었다. 1932년의 Zachariason씨에 의한 구조와 energy에 기초한 고찰에서와 1936년의 Warren씨에 의한 X선동경분포연구의 결과로 부터 불규칙 망상구조설이 미결정설을 앞질러 그 후 일반적으로 믿어져 왔다. 현재 다시 이 문제가 모든 비정질재료에 관하여 제기되어 X선적 방법의 발성과 고분해능전자 현미경의 이용에 의하여 검토되고 있다. 결정이 Fig. 2의 a에서와 같이 규칙바르게 배열되어 있으면 X선회절에서 회절선이 구해지고 원자배열이 정해진다. 그러나 구조가 불규칙한 비정질상태에서는 이 방법은 적용되지 않고 단위의 연결방법이 명확하게 나타나지 못한다. 종래에는 실측 X선산란강도 곡선을 Fourier 변환하여 어떤 거리에 원자를 발견할 확률을 주는 원자동경분포 곡선을 계산하여 이것에 의하여 원자간 거리와 배위수를 구하였다. 그러나 최근에는 이 방법에 수반되는 오차를 피하기 위하여 모형의 분포곡선으로 부터 산출된 산란곡선을 실측된 산란곡선과 비교하여 일치하면 설정된 모형이 그 비정질의 구조를 나타낸다고 보는 방법이 취해지고 있다. 모형으로는 산화물, chalcogenide에서는 조성이 비슷한 결정 중의 구조단위를 연결한 것을, 반도체에서는 diamond형 구조단위의 연결법을 고안한 것을 금속에서는 금속원자를 가장 촘촘히 쌓인 상태에 불규칙성을 도입한 것을, 탄소에서는 6각환이 여러개 모인 평면구조에 의한 것을 선택하고 있다. 또한 새로운 함수를 정의하여 동경분포 곡선을 구하는 방법이 고안되어 비정질구조도 매우 명확해져 가고 있다. 그러나 예를 들면 SiO_2 유리의 모형으로 석영, cristobalite, dridymite의 어느 silica 형태를 선택하여도 실측산란곡선과 일치하는 계산산란곡선이 얻어지는 것과 같이 X선회절법은 구조단위의 연결법에 예민하지 않고 극부적인 변동을 명백하게 나타내지 못하며 평균적인 지식만을 준다. X선회절, 중성자회절, 전자회절의 한계를 극복하기 위하여서는 평균값이 아닌 수Å 내지 수십 Å의 국부적 차이를 명백하게 하여 주는 고분해능 전자현미경이 필요하다. 이것을 이용하면 SiO_2, Si, Ge, C, 금속 등의 비정질상태에 관하여 명백하게 하는 반점 또는 명암이 나타난다. 이 때 이 반점의 해석에 관해 의견이 다르다. 전자현미경 사진상을 전자계산기로 구한 상과 비교하여 한편에서는 이 반점을 증거로 SiO_2는 10Å 이상, 금속은 6Å의 미결정영역이 있다고 하고 다른 한편에서는 이 반점은 불규칙 망상설로 해석된다고 하고 있다. 금후 시료를 더 얇게하여 상이 흐려지는 것을 방지하는 등의 전자현미경의 기술 발달과 계산의 개선에 의하여 비정질의 본체가 차차 확실해지리라 기대된다. 실제로 탄소에서는 미결정구조가 매우 명백해졌다. 그러나 비정질상태에서는 조성에 따라서 정해진 구조를 취하는 결정과는 달리 여러 종류의 불규칙단계를 취할 가능성이 있으며 또 시료의 조제법, 이력, 관찰을 하기 위해 행한 가공법, 관찰시 전자선의 조사에 의한 구조의 미묘한 변화의 가능성 등을 고려하여 결론은 신중히 내려져야 할 것이다.

이상에서 말한 구조에 관한 간단한 예를 들어 본다. 비정질금속의 비열을 승온하면서 측정하면 결정화가 일어나는 저온측에서 급증하는 경우가 있다. 이것은 비정질상태가 급냉각 액체와는 다른 상태임을 나타낸다. 비정질상태에서는 X선회절상이 폭이 넓은 도형으로 나타나므로 한 개의 원자로 부터 멀어짐에 따르는 원자의 평균밀도를 나타내는 동경분포 함수를 구하면 Fig. 3과 같은 최근접원자간격의 수배이상에서는 평균화되어 주기적 원자배열은 넓은 범위에서는 존재하지 않는다. 수원자층 이내의 영역에서는 제 1 peak가 예리하고 제 2 peak는 분열하는 것이 특징이다. 액체

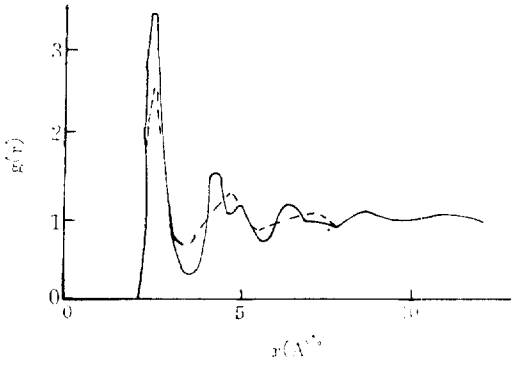


Fig. 3 Radial distribution of atoms in amorphous iron and liquid iron.
·····liquid iron
——amorphous iron

의 동경분포 함수와는 다르다.

4. 비정질재료의 특성

비정질재료의 공통적인 특성은 비정질상태는 결정에 비하여 열역학적으로 불안정하므로 일반적으로 고온 예를 들면 유리전이점 이상에서는 결정으로 변화되고 저온에서는 보다 안정한 비정질상태로 변화한다. 이 특성이 비정질금속의 실용화를 방해하는 이유 중의 하나이다. 비정질상태는 거시적으로 구조가 등방, 균일하므로 성질도 방향성이 없으며 결정에서 볼 수 있는 다형전이, 융점 등 각종 열역학적 전이가 없는 것이 특징이다.

비정질재료의 성질을 그것과 결정적으로 비슷한 결정의 성질과 비교한 특성은 주로 화학적 조성에 따라 달라지고 결정성에는 별로 무관계한 특성이다. 이것은 화학적 조성에 의하여 이온결합, 공유결합, 금속결합 또는 d전자 유무 등의 화학결합특성이 기능특성을 좌우하기 때문이다. 예를 들면 산화물, chalcogenide 등에서 볼 수 있는 광흡수, 형광, laser 작용 등은 비정질상태에서도 일어난다. 금속에서는 비정질에서도 결정에서와 같이 불투명하다. 전기전도 특성에서는 이온성 물질은 비정질에서도 이온전도를 나타내며, chalcogenide에서는 비정질로 하면 특성은 많이 달라져 switch 현상을 나타내나 반도성임에는 다름이 없다. 금속에서는 비정질로 되면 전도도값은 1/100~1/1000로 감소하고 저항의 온도계수가 부인 경우도 있으나 성질은 금속전도적이다. Si, Ge 에서는 비정질에서도 반도체로 태양전지로 된다. 자성에서는 비정질도 철과 니켈 합금은 강자성이다. 단지 비정질은 입계가 없고 이방성이 아니므로 항자력이 작고 투자율이 큰 연자성재료로 된다. 기계적 특성에서는 산화물이나 chalcogenide는 결정에서도 비정질에서도 물론 취성파괴되나 금속은 비정질에서도 소성을 나타내며 파괴된다. 파괴는 원자간

Fig. 4 Cracked surface of amorphous alloy (Fe_{80} P_{12} C_7)

결합의 절단에 의하므로 비정질에서도 강도는 결정과 유사하다. 실제로 piano선 이상의 강도를 가진 비정질합금이 얻어졌다. 비정질합금의 강도는 크지만 탄성정수는 Table 3에서와 같이 결정에 비하여 일반적으로 작다. 이 중 부피탄성율의 저하는 비교적 작다. 이것은 비정질상태에서의 밀도가 결정의 1~2% 정도 작을 뿐이라는 사실과 비추어 볼 때 타당하나 강성율은 30% 정도 저하한다. 이것은 부정질구조 중에서 부분적으로 변위가 일어나기 쉽고 외력이 작용되면 원자가 안정한 위치로 옮겨짐을 말해 준다. 또 시료를 인장하여 거시적 변형이 일어나지 않는 탄성한계내에서 서서히 하중을 가하면 변형이 남는다. 즉 의탄성이 큰데 그 이유도 같다. 소성변형은 균일하게 진행되는 것이 아니고 미끄럼대의 연속적인 발생을 수반하는 것이 특징이다. 미끄럼이 일어난 곳은 화학적으로 부식되기 쉽다. 미끄럼이 일어난 영역의 변화는 시간이 지나가면 없어진다. 인장파괴된 단면은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 vein 모양을 나타낸다. 유리판 사이에 grease를 바르고 유리판을 떼어 낼 때에도 같은 모양이 생긴다는 점으로 보

Table 3 Physical properties of amorphous alloys and metals

Composition	Poisson's ratio	Young's modulus 10^3kg/mm^2	Shear modulus 10^5kg/mm^2	Bulk modulus 10^3kg/mm^2
$Pd_{77.5}$ Cu_6 $Si_{16.5}$	0.41	8.97	3.2	16.8
Co_{74} Fe_6 B_{20}	0.32	17.9	6.8	16.6
Ni_{49} Fe_{29} P_{14} B_6 Si_2	0.37	13.5	4.9	17.3
Fe_{80} B_{20}	0.30	16.9	6.5	14.1
Fe	0.28	20.92	8.16	19.4
Co	0.31	22.04	8.30	19.4
Ni	0.30	23.25	8.06	18.0
Pd	0.39	13.67	4.45	20.2

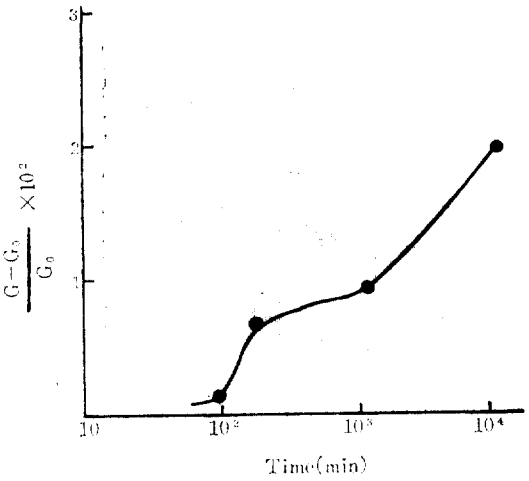


Fig. 5 Specific gravity (G) of Pd-Si alloy at 200°C.

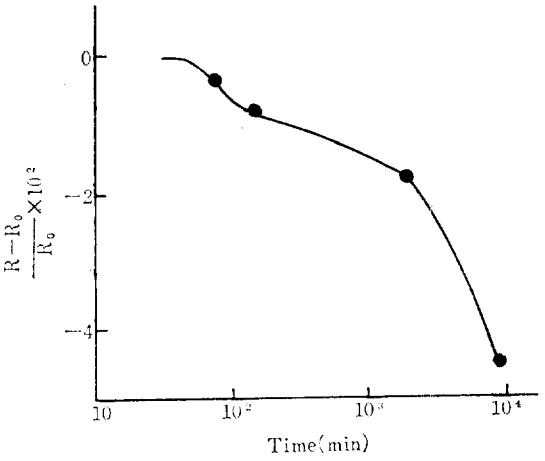


Fig. 6 Electric resistance (R) of Pd-Si alloy at 200°C

아 비정질합금의 미끄름은 점성유동이라고 생각되기도 한다. 시간이 경과되면 파단의 vein 은 사라진다.

실용상의 최대문제는 비정질상태가 시간에 따라 특성이 변한다는 점이다. 그에 를 Fig. 5, 6에 표시한다. 시간에 따라서 동경분포 함수도 제 2 peak 부근에 변화가 생긴다. 이것은 시간에 따라 상호배열이 보다 안정화되기 때문이다. 또한 비정질합금은 냉간가공할 경우 동경분포함수가 변화되어 보다 불안정한 구조가 됨이 인정된다.

비정질합금의 화학적 성질에서 가장 주목되는 점이 내식성이다. Cr 를 수원자 % 이상 함유하는 합금에서는 stainless steel에 비하여 완전하다 할 수 있을 정도의 내식성을 나타낸다. 내식성의 개선은 부식감량뿐만 아니라 공식의 감소에서도 볼 수 있다. 합금원소로서 반금속의 종류에도 영향이 있어 특히 인을 함유하는 합금의 내식성이 좋다. 비정질합금의 이 특성은 구조가 균일하여 반응의 활성점으로 되는 결함을 가지지 않기 때문이다. 합금의 표면에 부동태의 막이 형성되는 점에서는 stainless steel 와 같다. 단지 비정질합금에서는 피막중의 수화된 수산화 chromium의 농도가 현저하게 크고 보호성이 좋다. 비정질합금은 활성점이 없으나 부동태피막이 없는 상태에서는 오히려 반응성이 크다. 이것이 반대로 부동태피막의 형성을 촉진하는 효과를 가지게하는 것으로 특히 인에 이것에 기여한다. 비정질합금을 결정화하면 내식성이 현저히 저하한다. 인접원소와의 관계는 비정질 상태와 결정상태는 유사하나 비정질합금의 화학적 성질의 특이성은 반금속원소를 특징으로 한 인접원자와의 결합상태와 거시적인 구조의 균일성과의 복잡한 현상으로 인한 것일 것이다.

실용재료로서의 비정질의 제조상의 특성은 단결정에서나 다결정에서 결정을 크게 만드는 것이 쉽지 않으나 비정질상태에서는 큰 덩어리, 넓은 막, 긴 박막 또는 섬유상의 균질의 것을 용이하게 만들 수 있다는 점이다. 따라서 기능특성은 못하드래도 실용가치는 결정보다 클 수 있다. 화학조성을 넓은 범위로 연속적으로 변화시킬 수 있는 것도 큰 특성이다. 이것은 용도에 따라 성질의 개선이 가능하다는 의미에서 비정질의 가치를 높이는 점이다.

맺는 말

비정질은 결정에 비하여 그 구조가 잘 알려져 있지 않으므로 그 특성도 명확히 이해하기가 어렵다. 1970년대에 들어와 용융상태로부터 급냉응고시키는 방법으로 연속체인 비정질재료가 얻어짐에 따라 여러 성질의 재료가 풍부하게 얻어져 piano 선에 필적하는 강도의 비정질합금이 얻어졌고 또한 chromium 을 함유하는 합금으로 stainless steel 보다 우수한 내식성을 가진 비정질재료가 얻어져 종래의 금속재료의 벽을 깨는 것으로 최근 주목의 대상이 되어 있어 이 문제를 대체적으로 몽아 보았다.

인 용 문 헌

1) 南雲道彦, 化學と工業, **32**, 665 (1979)
2) 作花濟夫, *ibid.*, **32**, 653 (1979)
3) J. A. Amick, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., **14**, 1053 (1977)
4) W. A. Plistein, *ibid.*, **14**, 1064 (1977)
5) R. S. Rosler, *Solid State Technol.*, **20**, 63 (1977)

6) M. H. Brodsky, *Thin Solid Films*, **50**, 57 (1978)
7) J. W. Cahn, *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 166 (1968)
8) D. R. Uhlmann, *et. al.*, *Phys. Chem. Glasses*, **17**. 146 (1976)
9) W. Vogel, *J. Noncryst. Solids*. **25**, 170 (1977)

CORROSION DATA

* 다음 페이지부터 실려있는 Data들은 학회지 前號 corrosion data의 연속으로 1974년도 NACE 刊 "Corrosion Data Survey, Metals Section"에서 옮긴 것입니다. Data의 나열 순서는 본 학회지 편집상 원본과 다소 틀리게 하였읍니다.