



2013年 2月 석사학위 논문

액체급냉법에 의한 비정질 M-Nb-B (M=Co, Fe) 합금의 전기화학적 부식특성

조선대학교 대학원

물리학과

김 은 선

액체급냉법에 의한 비정질 M-Nb-B (M=Co, Fe) 합금의 전기화학적 부식특성

Electrochemical Corrosion Properties of Amorphous M-Nb-B (M=Co, Fe) Alloys Prepared by Melt-Spinning Method

2013년 2월 25일

조선대학교 대학원

물리학과

김 은 선

액체급냉법에 의한 비정질 M-Nb-B (M=Co, Fe) 합금의 전기화학적 부식 특성

지도교수 김 현 구

이 논문을 물리학 석사학위신청논문으로 제출함

2012년 11월

조선대학교 대학원

물리학과

김 은 선

김은선의 석사학위논문을 인준함

위원	장	조선대학교 교	수	서동주	(인)
위	원	조선대학교 교	수	장 희 진	(인)
위	원	조선대학교 교	수	김 현 구	(인)

2012년 11월

조선대학교 대학원

목 차

제1장 서 론	1
제2장 이론적 배경	3
제1절 비정질 금속	3
1. 비정질 합금의 정의	3
2. 비정질 합금의 특성	4
3. 비정질 합금의 발전 과정	5
제2절 부식	6
1. 부식의 정의	6
2. 부식의 전기화학적 반응	6
제3절 비정질 금속의 부식특성	12
제3장 실험방법	13
제1절 시료제작	13
제2절 측정	14
1. XRD 분석	14
2. 분극실험 :	14
제4장 결과 및 고찰	16
제1절 XRD 분석	16
제2절 균일부식	18

1. 순금속	18
2. Fe-Nb-B 계 합금	21
3. Co-Nb-B 계 합금	26
제3절 공식	30
1. Fe-Nb-B 계 합금	30
2. Co-Nb-B 계 합금	33
제5장 결론	36

참고문헌	 37
<u>п</u> -т-ч ч	01

표 목 차

Table 1. Composition of the alloys used in this study (at.%) 13

도 목 차

Fig 1. Formation and properties of singlecrystalline, polycrystalline,
nano-crystalline and amorphous materials
Fig 2. Mechanical properties of amorphous alloys and crystalline alloys.
Fig 3. Schematic polarization behavior of a passive metal
Fig 4. Potential-pH equilibrium diagram for the system of iron-water at
25°C
Fig 5. Potential-pH equilibrium diagram for the system of cobalt-water
at 25°C 10
Fig 6. Potential-pH equilibrium diagram for the system of niobium-water
at 25°C 11
Fig 7. Electrochemical equipment used for polarization tests 15
Fig 8. XRD spectra of amorphous (a) $Fe_{80}Nb_{10}B_{10}$, (b) $Fe_{82}Nb_8B_{10}$, (c) $Co_{80}Nb_{10}B_{10}$,
(d) $Co_{82}Nb_8B_{10}$
Fig 9. Polarization curves of iron measured in pH 12, pH 7 and pH 2 $$
buffer solutios 18
Fig 10. Polarization curves of cobalt measured in pH 12, pH 7 and pH 2 $$
buffer solutions 19
Fig 11. Polarization curves of niobium measured in pH 12, pH 7 and pH
2 buffer solutions. 20
Fig 12. Polarization curves of Fe-Nb-B amorphous alloys measured in
the buffer solution of (a) pH 12, (b) pH 7 and (c) pH 2 22
Fig 13. (a) Corrosion potential (E_{corr}) and (b) corrosion rate (i_{corr}) of
Fe-Nb-B amorphous alloys as functions of solution pH 23

- Fig 15. (a) Corrosion potential (E_{corr}) and (b) corrosion rate (i_{corr}) of Co-Nb-B amorphous alloys as functions of solution pH. 28
- Fig 16. Polarization curves of Fe-Nb-B amorphous alloys in (a) 0.01 M and (b) 0.1 M NaCl solutions. 30

ABSTRACT

Electrochemical Corrosion Properties of Amorphous M-Nb-B (M=Co, Fe) Alloys Prepared by Melt-Spinning Method

Eun-Sun Kim

Advisor : Prof. Hyun-Goo Kim, Ph. D. Department of Physics Education, Graduate School of Chosun University

This study was undertaken to examine the electrochemical corrosion properties of M-Nb-B (M = Co, Fe) amorphous alloys prepared by melt-spinning method under various conditions.

The potentiodynamic polarization responses at various levels of pH (pH 12, pH 7, pH 2) showed that the uniform corrosion resistance of Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ alloy is better than that of Fe₈₂Nb₈B₁₀ alloy at all levels of pH. Likewise the corrosion resistance of Co₈₀Nb₁₀B₁₀ alloy was better than that of Co₈₂Nb₈B₁₀ in the same corrosion environment. The corrosion rate of an alloy was usually reduced by increasing solution pH.

 $Fe_{82}Nb_8B_{10}$ alloy was passivated neither in 0.01 M nor 0.1 M NaCl solution. Pitting occurred on $Fe_{80}Nb_{10}B_{10}$ and the pitting potential was lower at higher NaCl concentration. The pitting resistance of $Co_{80}Nb_{10}B_{10}$ alloy was better than that of $Co_{82}Nb_8B_{10}$, evidenced by the higher pitting potential.

제 1장 서론

현대 산업사회에서는 자동차, 항공, 중장비, 전자기기 등의 산업이 발달함에 따라 기 존 재료의 기계적, 물리적, 화학적 특성을 뛰어넘는 특징을 가진 물질에 대한 지속적인 개발이 요구된다. 특히 항공우주 분야의 경우 극한 상황에서도 강도와 내식성이 우수 한 재료를 요구하므로, 연구자들은 새로운 고기능 재료의 개발에 노력을 기울이고 있 다. 비정질 합금은 적은 양의 재료로 높은 강도와 내구성을 발휘할 수 있어 고강도 경 량 부품이 필요한 분야에 널리 적용될 수 있으며, 현재 고급 스포츠용품, 휴대용 전자 기기 케이스 등에 활용되고 있다[1, 2]. 여러 분야에서 미래형 첨단소재로서 각광받고 있는 비정질 금속을 널리 이용하기 위해서는 그 내구성을 결정하는 부식 저항성에 대 한 연구가 필수적이다. 그러나 현재 비정질 합금의 개발 및 응용에 관한 연구는 미국, 일본을 비롯한 일부 선진국에서 주도하고 있으며, 국내에서 비정질 합금의 부식 특성 에 관한 연구 활동은 매우 미흡한 실정이다.

비정질 합금은 일반적으로 결정질 합금에 비하여 내식성이 우수한 것으로 알려져 있 다. 그러나 대개의 비정질 재료와 마찬가지로 Co, Fe 기지 비정질 합금의 높은 잠재력 과 중요성에 비하여 부식 특성에 관한 연구는 거의 이루어지지 않은 상황이다. 결정질 합금의 부식 특성은 부식 환경과 재료의 특성에 따른 영향, 부식 발생 기구 등 다방면 에서 광범위하게 연구되어 온 반면에, 비정질 합금에 대하여 보고된 연구 결과들은 아 직까지 단순한 분극 실험을 통하여 특정 조건에서 부식 속도를 측정하는 수준에 그치 고 있으며, 그러한 데이터조차 일부 합금에 국한되어 있어 대부분의 비정질 합금의 부 식 특성에 관한 연구 결과는 매우 적다. Co, Fe에 Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo 등을 첨 가시킨 비정질 합금들은 부식저항을 증가시키는데 더욱 효과적이라고 알려져 있다. 특 히 Nb은 열역학적으로 매우 안정한 금속에 속하므로 Co. Fe 기지에 첨가했을 때 부식 저항성 뿐만 아니라 비정질 형성능의 개선도 기대할 수 있다[3]. Mariano 등[4]은 Fe-Cu-Nb-Si-B 계 비정질 합금으로 부식특성을 연구한 결과 Nb의 첨가가 부식저항 성을 향상시킨다는 결과를 얻었으며, H. 등은 비정질 리본합금 Joude Fe_{55-x}Cr₁₈Mo₇B₁₆C₄Nb_x (x = 0, 3, and 4 at.%)의 부식특성을 연구한 결과 Nb의 첨가가 부식저항성을 크게 증가시킨다는 연구 결과를 얻었다[5].

- 1 -

본 연구에서는 액체급냉법에 의해 제작된 M-Nb-B (M=Co, Fe) 비정질 합금의 부식 특성을 측정하였다. 시료의 X-선 회절무늬로부터 비정질 여부를 확인하였고, 전기 화 학적 분극실험을 통해 합금의 조성, pH 및 NaCl 수용액 농도가 균일부식 및 공식에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

제 2장 이론적 배경

제 1절 비정질 합금

1. 비정질 합금의 정의

Fig. 1에서 보는 바와 같이 대부분의 고체는 결정질 상태로 원자 배열이 규칙적이며 같은 모양이 주기적으로 나타난다. 즉 결정 고체내의 각각의 원자는 결정격자 내에 하 나의 자리를 차지하고 있다. 그에 반해 액체는 열 진동에 의해 병진 주기성이 결여된 무질서한 원자배열을 갖는다. 일반적으로 금속은 상온에서 결정구조를 가지고 있으나 열을 가하여 액체 상태로 만든 후에 용융된 금속을 10⁵~10⁶ K/s의 빠른 속도로 냉각 하면 원자가 규칙적인 배열상태를 갖지 못하고 무질서한 원자 배열상태를 갖게 된다. 이렇듯 응고된 금속의 원자가 규칙적으로 배열되는 여유를 갖지 못하고 액체처럼 불규 칙한 원자 배열 상태를 갖게 되는 물질을 비정질(amorphous)이라 한다.

비정질 구조는 두 가지 계에서 생성된다. 둘 혹은 그 이상의 전이금속이 비정질 구 조를 만들거나 Fe, Cr, Ni 등과 같은 금속과 B, P, Si, C 등과 같은 반금속(metalloid) 이 혼합하여 비정질 구조를 만든다.



Fig. 1. Formation and properties of singlecrystalline, polycrystalline, nano-crystals and amorphous materials [6].

2. 비정질 합금의 특성

평형상태에 있는 기체나 액체와는 다르게 비정질 합금은 빠른 냉각속도로 인하여 평 형 원자 구조를 이루지 못하고 응고하였기 때문에 열평형 상태에 있지 않다는 특징을 가진다. 또한 불규칙한 원자배열로 인해서 전기저항이 크며, 재료학적인 관점에서 볼 때에는 같은 원소로 구성된 결정질 합금보다 내식성이 우수하며 높은 강도와 탄성을 가지고, 성형하기가 용이하다.

특히 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 Co, Fe 비정질 합금의 경우에는 높은 피로 강도와 더불어 뛰어난 연자성 특성을 가지므로 GMI(giant magnetoimpedance) 바이오 센서를 비롯한 전자 부품 재료로서 유망하다[7-9]. 이렇듯 비정질 합금은 특유의 우수한 기계 적, 물리적, 화학적 특성 때문에 학문적으로나 산업적으로 혁신적인 재료로 받아들여지 고 있으며, 강도 경량 부품이 필요한 분야에 널리 적용될 수 있기에 앞으로 경량 자동 차 부품 재료, 휴대용 전자기기 부품 소재, 우주항공 산업용 구조 재료, 첨단 정보전자 부품 소재, 차세대 생체의료용 재료 등 미래형 첨단 소재로서의 잠재력이 매우 높다.



Fig. 2. Mechanical properties of amorphous alloys and crystalline alloys [2].

3. 비정질 합금의 발전 과정

1960년 경 캘리포니아 공대(Caltech)의 듀위즈 연구팀은 얇은 리본 형태의 비정질 합금을 최초로 개발하였다[10]. 그 이후 여러 연구가 진행되었으며, Cohen과 Turnbull 은 Au-Si합금에서의 비정질 형성이 Si 25 % 근처의 공정 조성과 관련이 있음을 밝혔 다. 즉, 공정 조성 근처에서 액상이 낮은 온도까지 쉽게 냉각이 되면 액상의 점도는 매 우 증가하게 되고 따라서 결정상의 생성이 억제되어서 비정질 상이 쉽게 제조될 수 있 다고 설명하였다[11]. 이러한 연구를 통하여 비정질 합금들은 결정질 합금들과는 다른 새로운 원자 배열을 가진다는 것이 규명되었고, 결정질 합금에서는 얻어질 수 없었던 기계적, 물리적, 화학적 우수성이 알려졌다. 그러나 그때까지만 해도 비정질 합금을 제 조하기 위해서는 결정립이 생성될 시간적 여유가 없을 정도로 용융 금속을 급속히 냉 각하는 melt-spinning, splat quenching, liquid atomization 등의 일반적인 급냉 응고법 을 주로 사용해 왔다.

최근에는 1~2.5 cm의 직경으로 주조될 수 있는 다양한 Mg, Ti, Cu, Fe 같은 공업 금속들을 주 원소로 하는 벌크 비정질 합금을 제조하는 기술이 개발되어 비정질 합금 의 응용 가능 분야를 크게 넓혀주었다.

제 2절 부식

1. 부식의 정의

금속이 부식된다고 하는 것은 금속이 자연 상태로 되돌아가려고 하는 과정이라고 할 수 있다. 즉 부식은 금속의 산화과정을 말하는데 모든 금속은 공기 중에 노출되면 표 면에 산화막이 형성되고, 어떤 경우에는 막이 대단히 얇고 또한 금속 내부를 보호하여 금속 고유의 광택을 유지하기도 한다. 그러나 습기, 염소이온과 같은 음이온, 질소와 유황의 기체 산화물 등이 존재하면 부식이 쉽게 진행하여 금속을 완전히 망가뜨리기도 한다.

2. 부식의 전기화학적 반응

금속의 부식과정은 거의 대부분 수용액에서의 전하이동을 포함하고 있다. 따라서 부 식반응은 모두 전기화학적이라고 생각할 수 있다.

염산에서 발생하는 철(Fe)의 부식 반응은 살펴보자.

 $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$ (1)

철이 산용액과 반응하여 염화철을 생성하면서 표면에 수소기체를 발생한다. 이를 이온의 형태로 나타내면 다음과 같다.

반응식의 양변에서 염화이온을 제거하면 다음과 같이 된다.

 $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$ (3)

반응 (3)은 다음과 같이 분리될 수 있다.

양극반응인 반응 (4)는 철의 원자가가 0으로부터 +2로 증가되면서 전자를 방출하는 산화반응(oxidation reaction)이며, 음극반응인 반응 (5)는 수소의 산화상태가 +1로부터 0으로 감소되면서 전자를 소비하는 환원반응(reduction reaction)이다. 과잉전자가 금속에 공급되어지면 양극반응으로 나타내어지는 부식의 속도는 감소하는 반면 수소발생 반응의 속도는 증가한다.

Fe, Cr, Ni 등의 여러 금속과 이들로 이루어진 합금은 표면에 얇은 산화막을 형성함 으로써 부식 환경으로부터 보호된다. 이를 부동태(passivity) 현상이라고 하며, 금속을 보호하는 산화막을 부동태 피막(passive film)이라고 한다. Fig. 3은 산성 수용액에서 부동태 금속(passive metal)의 분극 곡선 개형이다. 부식전위로부터 초기 부동태 전위 (primary passive potential; Epp)까지는 인가 전위가 증가함에 따라 시편의 전 표면에 서 부식이 활발하게 일어나 전류밀도가 지수 함수적으로 증가하는데, 이 구간을 활성 화 영역(active region)이라 부르며 활성화 영역에서의 최대전류밀도를 임계전류밀도 (critical current density; ic)라 한다. 인가전위가 Em를 넘어서면 시편 표면에 부동태 피막이 형성되어 전류밀도가 급격히 감소한다. 이후, 전위가 증가하여도 전류밀도는 소 폭의 변화를 보이면서 일정한 부동태 전류밀도(passive current; i_n) 값을 유지하는데 이 구간을 부동태 영역이라고 한다. 인가전위가 산소 발생 반응의 평형 전위(E_{Os/Ha}O) 이상으로 높아지면, 부동태 피막 표면에서 물이 분해되어 산소가 발생하는 반응 $(H_2 O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^-)$ 이 일어남에 따라 전류밀도가 증가하며 이 구간을 과부동태 영역(transpassive region)이라고 부른다. 혹은 금속이 더 높은 산화수로 산화됨(예 : Cr³⁺→Cr⁶⁺+3e⁻)에 따라 이보다 낮은 전위에서 과부동태 거동이 나타나기도 한다. 용액에 할로겐 이온(대표적으로 Cl⁻)이 존재하는 경우에는 과부동태 전위보다 낮은 전

- 7 -

위에서 부동태 피막이 국부적으로 파괴되어 공식(pitting)이 발생함에 따라 전류밀도가 급격히 증가하는 현상이 일어날 수 있으며, 이 전위를 공식전위(E_{pit})라 부른다. 공식전 위가 높을수록 합금의 국부 부식 저항성이 높다.

이처럼 분극 곡선(Fig. 3)은 용액 내에서 금속의 전체적인 부식 거동을 보여주며, 분 극 곡선을 통해 얻어진 부식속도(i_{corr})와 부동태 전류밀도(i_p)는 균일 부식 저항성, 공식 전위(E_{pit})는 국부 부식 저항성을 평가하는 유용한 척도로 활용된다.

일반적으로 E_{pp}, i_{corr}, i_p가 낮고 E_{pit}가 높을수록, 또 부동태 영역이 넓을수록 내식성 이 우수하다.



Fig. 3. Schematic polarization behavior of a passive metal.

Fig. 4, 5, 6 은 Co, Fe, Nb 순금속의 E-pH 평형 도표이며 전위와 pH에 따른 열역 학적인 상의 안정성을 알 수 있다. 이 도표에서 금속이 안정한 구간은 부식이 일어나 지 않는 구간이고, 이온이 안정한 구간은 부식이 일어나는 구간이며, 산화물이 안정한 구간은 부동태 피막이 형성되는 구간이다.

- 8 -



Fig. 4. Potential-pH equilibrium diagram for the system of iron-water at 25 °C [12].



Fig. 5. Potential-pH equilibrium diagram for the system of cobalt-water at 25 °C [12].



Fig. 6. Potential-pH equilibrium diagram for the system of niobium-water at 25 °C [12].

제 3절 비정질 금속의 부식특성

부식 저항성은 생체의료, 기계부품, 전자기기 등 모든 산업 분야에서 부품의 내구성 을 결정하는 핵심 요인 중 하나이다. 비정질 합금의 부식거동은 일반적으로 결정질 합 금에 비하여 내식성이 더욱 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 염화이온을 함유한 수 용액 중에서 부식에 취약하므로 비정질 합금의 내식성을 증가시키는 여러 연구가 진행 되어 왔다.

비정질 합금의 내식성을 향상시킬 수 있는 방법은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 첫 번째는 합금 설계법으로 기지금속에 미량의 원소를 첨가하여 균질한 부동태 피막을 형성함으로써 내식성을 향상시키는 방법이다[13, 14]. 그러나 이 경우 첨가되는 원소의 종류와 첨가량에는 한계가 있으며 또한 첨가원소의 영향으로 비정질 형성능을 포함한 비정질 고유의 특성을 저해할 수도 있다[15].

또 다른 방법으로는 유리전이온도 이하에서의 열처리를 이용하는 것이 있다. 비정질 합금을 유리전이 온도 이하에서 열처리하면 조직의 변화 즉, 구조완화가 일어나며 이 결과 합금의 특성이 변한다[16, 17]. 최근 이러한 비정질 합금의 구조완화 현상을 이용 하여 합금의 부식저항성을 향상시킬 수 있는 방법이 보고되었다. Masumoto 등[18]은 열처리를 통하여 비정질 합금의 내식성을 향상시켰으며 그 원인은 구조완화에 의한 내 부응력의 소멸에 기인한다고 보고하였다. 비정질 합금을 유리전이온도 이하로 가열할 때 발생하는 구조완화(또는 자유부피의 소멸)에 따른 방출열량이 합금이 갖는 잉여 자 유부피의 양과 비례한다는 사실에 근거를 두어 비정질 합금의 부식저항성은 잉여 자유

제 3장 실험방법

제 1절 시료 제작

본 실험에 사용된 비정질 합금은 순도가 99.9 % 이상인 Fe, Co, Nb, B를 고주파 유 도가열에 의해 Ar 가스 분위기하에서 용해하여 Table 1과 같은 모합금을 만들었다. 이 모합금의 표면에 형성된 산화막을 연마하여 제거한 뒤 적당한 크기로 깨어서 이를 석영 노즐에 넣어 재용해하고 진공 단일 로울러 액체 급냉장치를 사용하여 리본형의 비정질 합금 시편을 제작하였다.

no.	Fe	Со	Nb	В
1	80		10	10
2	82		8	10
3		80	10	10
4		82	8	10

Table 1. Composition of the alloys used in this study (at.%).

제 2절 측정

1. XRD

제작된 시료의 상태를 조사하기 위하여 X선 회절기(X-ray diffractometer, XRD)를 사용하였다. 이때 엑스선은 Cuka선($\lambda = 1.5418$ Å)이고, 가속 전압은 50 kV, 필라멘트 전류는 50 mA, scanning speed는 2 °/min, 측정각도 범위 20를 10 °에서 100 °까지 변화시키면서 X-선 회절무늬의 세기를 기록하였다.

2. 분극실험

본 연구에서는 H₃BO₃, C₆H₈O₇ • H₂O, Na₃PO₄ • 12H₂O를 혼합하여 제조한 25 °C의 pH 12, pH 7 및 pH 2 완충용액과 0.1 M 및 0.01 M의 NaCl 수용액을 사용하여 분극 실험(Fig. 7)을 수행하였다. 1시간 이상 질소를 주입하여 탈기한 용액을 전해질로 하고 기준전극으로는 포화칼로멜 전극(SCE)을, 대전극으로는 백금(Pt)선을 사용하였다. 시편 의 표면적은 0.1 cm²정도가 되도록 절단하여 마스킹 테이프로 피복하였고, 시편의 전 기 접촉을 위하여 silver paste를 이용하였다. 부식전위와 부식속도, 공식전위를 조사하 기 위하여 동전위 분극시험(potentiodynamic polarization)을 수행하였다. -1 V_{SCE}에서 5분간 음극환원을 실시하고 30분 동안 개방회로전위(open circuit potential)가 안정되 도록 대기한 후 개방회로전위로부터 0.3 V_{SCE} 낮은 전위로부터 0.001 V/s의 속도로 전 위를 상승시키면서 전류밀도를 측정하였다. 실험은 3회씩 반복하였고, 그 데이터 평균 값을 이용하여 용액의 pH, NaCl 수용액의 농도, 합금 조성이 각각의 비정질 합금의 균일 부식 및 공식에 미치는 영향을 조사하였다.



Fig. 7. Electrochemical equipment used for polarization tests.

제 4장 결과 및 고찰

제 1절 XRD 분석

 Fig.
 8은 melt-spinning법을 통해 제조된 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀, Fe₈₂Nb₈B₁₀, Co₈₀Nb₁₀B₁₀,

 Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 XRD 스펙트럼이다. 모든 스펙트럼에서 특정한 피크가 관찰되지 않

 았으며, 따라서 모든 시료가 비정질 상태임을 확인하였다.



- 16 -



Fig. 8. XRD spectra of amorphous (a) $Fe_{80}Nb_{10}B_{10}$, (b) $Fe_{82}Nb_8B_{10}$, (c) $Co_{80}Nb_{10}B_{10}$, (d) $Co_{82}Nb_8B_{10}$.

제 2절 균일부식

1. 순금속

합금의 주요 성분인 Fe의 분극 곡선을 Fig. 9에 나타내었다. pH 2에서 Fe는 부동태 화되지 않고 전위가 증가함에 따라 활발히 부식되는 양상을 보였으나, pH 7에서 Fe 는 -0.6 V_{SCE}이상에서 부동태화 되어 -0.2 V_{SCE}까지 좁은 부동태 구간을 나타낸 뒤, 과 부동태 거동을 보였다. pH 12에서는 -0.7 V_{SCE}이상에서 부동태화 되었으며, 0.7 V_{SCE} 까지 넓은 부동태 영역을 보였다. 부식전위는 pH 12에서 -0.69 V_{SCE}였으며, pH 7에서 -0.84 V_{SCE}, pH 2에서 -0.6 V_{SCE}로 pH 7에서 가장 낮은 값을 나타냈다. 부동태 전 류 밀도는 pH 12에서 10⁻⁵~10⁻⁴ A/cm²으로 pH 7에서 약 10⁻⁴ A/cm² 보다 더 낮은 값을 보였다.



Fig. 9. Polarization curves of iron measured in pH 12, pH 7 and pH 2 buffer solutions.

Co의 분극 곡선을 Fig. 10에 나타내었다. pH 2에서 Co는 Fe과 마찬가지로 부동태 화 되지 않고 전위가 증가함에 따라 활발히 부식되는 형태를 보였으나, pH 7에서는 불안정한 부동태 경향을 보였다. pH 12에서 Co는 넓은 부동태 구간이 나타났으며, 약 0.2 V_{SCE}에서 전류가 증가하다가 감소하는 현상을 보였다. 이는 Fig. 5의 E-pH 도에 근거하여, 0.2 V_{SCE} 근방에서의 전류 피크는 부동태 피막을 구성하는 Co 수산화물의 열역학적 안정성과 관련이 있는 것으로 여겨진다. *Co*(*OH*)₂ → *Co*(*OH*)₃로 산화됨에 따라 전류가 증가하다가 *Co*(*OH*)₃가 용해되지 않고 부동태 피막을 형성함에 따라 전 류가 감소하는 것으로 판단된다.

부식전위는 pH 12에서 - 0.77 V_{SCE}였으며, pH 7에서 - 0.74 V_{SCE}, pH 2에서는 - 0.47 V_{SCE}로 pH가 낮아질수록 더 낮게 나타났다. 부동태 전류 밀도는 pH 12에서 10⁻⁵ A/cm²으로 약 10⁻³ ~ 10⁻² A/cm² 인 pH 7에서 보다 더 낮은 값을 보였다. 부식 속도는 pH 12에서 1.7×10⁻⁶ A/cm²이었으며, pH 7에서 1.02×10⁻⁵ A/cm², pH 2에서 4.94×10⁻⁶ A/cm²으로 pH 7에서 가장 높은 값을 보였다.



Fig. 10. Polarization curves of cobalt measured in pH 12, pH 7 and pH 2 buffer solutions.

Fig. 11은 Nb의 분극곡선이다. Fe 및 Co와는 다르게 모든 pH에서 안정한 부동태 구 간을 나타내었다. 부식전위는 pH 12에서 -0.61 V_{SCE}, pH 7에서 -0.52 V_{SCE}였으며, pH 2 및 pH 7에서 -0.51 V_{SCE}로 pH가 낮을수록 낮게 나타났다. 부동태 전류 밀도는 pH 12에서 비슷하게 약 10⁻⁵ A/cm² 값을 보였으며, pH 2에서는 약 10⁻⁶ ~ 10⁻⁵ A/cm² 으 로 전위에 따라 약간의 변화가 있었다. 부식속도는 pH 12에서 2.7×10⁻⁷ A/cm², pH 7 에서 2.4×10⁻⁵ A/cm², pH 2에서 8.2×10⁻⁶ A/cm²으로 pH 7에서 가장 높은 값을 보 였다.



Fig. 11. Polarization curves of niobium measured in pH 12, pH 7 and pH 2 buffer solutions.

세 가지 순금속 모두 pH가 높을수록 낮은 전류밀도의 값을 보였다. 또한 Fe, Co 는 pH에 따라 부식속도의 큰 것에 비해 Nb 순금속은 pH의 영향을 상대적으로 적게 받는 것으로 판단된다.

2. Fe-Nb-B 계 합금

pH 12, pH 7, pH 2 완충용액에서 0.001 V/s의 속도로 전위를 변화시키면서 측정한 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금과 Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 분극 곡선을 Fig. 12에 나타내었다. pH 12에서 는 부식전위로부터 약 0.7 V_{SCE}까지 부동태 구간을 나타내었으며, Nb의 함량이 높은 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 부동태 전류밀도가 Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금보다 낮았다. pH 7에서는, Fig. 12의 분극 곡선으로부터 얻은 E_{corr.} i_{corr}을 Fig. 13에 요약하여 나타내었다.



Fig. 12. Polarization curves of Fe-Nb-B amorphous alloys measured in the buffer solution of (a) pH 12, (b) pH 7 and (c) pH 2.

continued.



Fig. 12. Polarization curves of Fe-Nb-B amorphous alloys measured in the buffer solution of (a) pH 12, (b) pH 7 and (c) pH 2.



Fig. 13. (a) Corrosion potential (E_{corr}) and (b) corrosion rate (i_{corr}) of Fe–Nb–B amorphous alloys as functions of solution pH.

pH 12에서 두 합금 모두 부동태영역이 두 개로 나타났으며 이러한 현상은 금속이 더 높은 산화수로 산화(Fe²⁺ → Fe³⁺)됨에 따라 전류가 증가했기 때문으로 보인다. 부 식전위는 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우 약 -0.32 V_{SCE}였으며, Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우에는 -0.34 V_{SCE}로 Fe의 함량이 증가하고 Nb의 함량이 감소할수록 부식전위가 감소하는 경향을 보였다. 각각의 부동태 전류밀도는 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우 약 10⁻⁵ A/cm² 였 으며, Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우에는 10⁻⁵~10⁻⁴ A/cm² 으로 비교적 낮았다. 부식속도는 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우 약 1.3×10⁻⁶ A/cm²으로 부식속도가 8.4×10⁻⁷ A/cm²인 Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우보다 상대적으로 높았다.

pH 7에서 부식전위는 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우 약 -0.27 V_{SCE}였으며, Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합 금의 경우에는 -0.79 V_{SCE}로 Fe의 함량이 증가하고 Nb의 함량이 감소할수록 부식전 위가 감소하는 경향을 보였다. 각각의 부동태 전류밀도는 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우 약 10⁻⁵ A/cm² 였으며, Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우에는 10⁻⁵ ~ 10⁻⁴ A/cm²으로 비교적 낮았 다. 부식속도는 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금이 약 1.15×10⁻⁶ A/cm²으로 부식속도가 1.54×10⁻⁵ A/cm²인 Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우보다 상대적으로 낮았다.

pH 2에서 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 부식전위는 약 -0.51 V_{SCE}였으며, Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우에도 -0.56 V_{SCE}로 Fe의 함량이 증가하고 Nb의 함량이 감소할수록 부식전위가 감 소하는 경향을 보였으나 그 차이는 미미했다. 부동태 전류밀도는 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금은 모두 대략 10⁻⁴ ~ 10⁻³ A/cm² 정도로 pH 7에서보다는 높게 나타났으며, Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금은 약 10⁻⁵ ~ 10⁻⁴ A/cm²로 pH 7에서와 거의 비슷한 값을 나타내었다. 부식속도 는 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금이 1.53×10⁻⁶ A/cm²로 부식속도가 6.5×10⁻⁵ A/cm²인 Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우보다 상대적으로 낮았다.

pH 2 수용액에서, Nb 순금속의 함량이 상대적으로 높은 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 부동태 영역은 두 영역으로 구분된다. 낮은 전위에서는 Fe는 용출되고 Nb는 부동태화되어 부 동태 구간이 나타나며, 인가 전위가 증가함에 따라 Fe도 부동태 피막형성에 기여함에 따라 전류밀도가 더 낮은 두 번째 부동태 영역이 나타나는 것으로 판단된다.

pH 2와 pH 7 완충용액에서는 Fe의 함량이 상대적으로 낮은 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 내 식성이 우수하다는 실험결과를 얻을 수 있었으며, 두 합금 모두 pH 2 보다 pH 7 에서 부식속도가 낮다. 그러나 pH 12에서는 pH 2와 pH 7과는 다르게 Fe의 함량이 상대적 으로 높은 Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금에서 내식성이 우수하게 나타났다. 또한 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금은 pH가 높아짐에 따라 부식속도가 감소하는 경향성을 보였으나, Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우 에는 pH 값에 거의 영향을 받지 않는 것으로 보인다. pH 2 에서는 Fe 순금속은 부동 태 되지 않았으며(Fig. 9), Nb 순금속은 부동태화 된 것으로 보아(Fig. 11) Nb의 함량 이 상대적으로 높은 FesoNb10B10 합금의 경우에 Nb의 영향으로 내식성이 우수한 것으 로 생각된다. pH 7 에서도 마찬가지로 Fe는 부동태 영역이 좁고 불안정한 부동태 경 향을 보이는 것에 비해(Fig. 9) Nb 순금속은 안정하고 넓은 부동태 영역을 가지므로 (Fig. 11) Nb의 함량이 상대적으로 높은 FesoNb10B10 합금의 경우에 내식성이 우수한 것으로 판단된다. pH 12 에서는 Nb 순금속보다 Fe 순금속의 전류밀도가 낮은 것으로 보아 Fe의 내식성이 우수한 것으로 판단되며 그 영향으로 Fe 순금속의 함량이 상대적 으로 높은 FesoNb8B10 합금의 내식성이 우수한 것으로 보인다. 즉 산성 용액에서는 Nb 가 부동태 거동을 주도하여 Nb 함량이 높은 합금의 내식성이 더 우수하고, 염기성 용 액에서는 상대적으로 Fe가 부식 저항성에 미치는 영향이 큰 것으로 판단된다.

3. Co-Nb-B계의 합금

pH 12, pH 7, pH 2 완충용액에서 0.001 V/s의 속도로 전위를 변화시키면서 측정한 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금과 Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 분극 곡선을 Fig. 14에 나타내었으며, Fig. 14의 분극 곡선으로부터 얻은 E_{corr}, i_{corr}을 Fig. 15에 요약하여 나타내었다.



Fig. 14. Polarization curves of Co-Nb-B amorphous alloys measured in the buffer solutions (a) pH 12, (b) pH 7 and (c) pH 2.

continued.



Fig. 14. Polarization curves of Co-Nb-B amorphous alloys measured in the buffer solutions (a) pH 12, (b) pH 7 and (c) pH 2.



Fig. 15. (a) Corrosion potential (E_{corr}) and (b) corrosion rate (i_{corr}) of Co-Nb-B amorphous alloys as functions of solution pH.

pH 12에서 부식전위는 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우 약 -0.47 V_{SCE}였으며, Co₈₂Nb₈B₁₀ 합 금의 경우에는 -0.56 V_{SCE}로 Co의 함량이 증가하고 Nb의 함량이 감소할수록 부식전위 가 낮아지는 경향을 보였다. 두 합금 모두 전위의 증가에 따른 전류밀도의 변화가 없 는 비교적 안정한 부동태 거동을 하고 있다. 부동태 전류밀도는 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금이나 Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우 모두 약 10⁻⁵ ~ 10⁻⁴ A/cm² 로 나타났다. 두 합금에서 모두 0.3 V_{SCE}정도에서 전류밀도가 잠시 증가하다 다시 감소하였으며(Co금속 산화에 의한 전류증가) 약 0.6 V_{SCE} 까지 부동태 거동을 나타내었다. 부식속도는 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금 의 경우 1.33×10⁻⁶ A/cm²으로 부식속도가 2.85×10⁻⁶ A/cm²인 Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경 우보다 상대적으로 낮았다.

pH 7에서 부식전위는 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우 약 -0.25 V_{SCE}였으며, Co₈₂Nb₈B₁₀ 합 금의 경우에는 -0.48 V_{SCE}로 Co의 함량이 증가하고 Nb의 함량이 감소할수록 부식전위 가 감소하는 경향을 보였다. 두 합금 모두 전위의 증가에 따른 전류밀도의 변화가 없 는 비교적 안정한 부동태 거동을 하고 있으며, 각각의 부동태 전류밀도는 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우 약 10⁻⁵ ~ 10⁻⁴ A/cm², Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우에는 약 10⁻⁴ A/cm²로 나 타났다. 두 합금의 모두 0.3 V_{SCE}정도에서 전류밀도가 잠시 증가하는 현상이 나타났 으며 약 1.2 V_{SCE} 까지 부동태 거동을 나타내었다. 부식속도는 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경 우 1.99×10⁻⁶ A/cm²으로 부식속도가 2.49×10⁻⁶ A/cm²인 Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우보 다 상대적으로 낮았다.

pH 2에서 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 부식전위는 약 -0.29 V_{SCE}였으며, Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우에는 -0.4 V_{SCE}로 Co의 함량이 증가하고 Nb의 함량이 감소할수록 부식전위가 감 소하는 경향을 보였다. 부동태 전류밀도는 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우 대략 10⁻⁵A/cm² 정도로 pH 7에 비해서 약간 낮게 나타났으며, Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우에는 10⁻⁴ A/cm² 정도로 pH 7과 거의 비슷한 값을 보였다. 부식속도는 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금 이 1.54×10⁻⁶ A/cm²로 부식속도가 4.24×10⁻⁶ A/cm²인 Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우보다 상대적으로 낮았다.

모든 pH 값에서 Nb의 함량이 상대적으로 높은 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 내식성이 우수하 다는 실험결과를 얻을 수 있었다. 두 가지 합금 모두 산성보다는 중성이나 염기성 용 액에서 부식속도가 낮은 편이나 Fe계 합금과는 달리 pH에 따른 변화가 크지 않았다.

- 29 -

1. Fe-Nb-B 계의 합금

0.01 M, 0.1 M의 NaCl 수용액에서 0.001 V/s의 속도로 전위를 변화시키면서 측정한 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금과 Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 분극 곡선을 Fig. 16에 나타내었으며, Fig. 16의 분극 곡선으로부터 얻은 E_{corr}와 E_{pit}를 Fig. 17에 요약하여 나타내었다.



Fig. 16. Polarization curves of Fe-Nb-B amorphous alloys in (a) 0.01 M and (b) 0.1 M NaCl solutions.



Fig. 17. (a) Corrosion potential (E_{corr}) and (b) pitting potential (E_{pit}) of Fe–Nb–B amorphous alloys as functions of NaCl concentration.

0.01 M NaCl 수용액에서 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 부식전위는 약 -0.27 V_{SCE}였으며, Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우에는 약 -0.80 V_{SCE}로 Fe의 함량이 증가하고 Nb의 함량이 감 소할수록 부식전위가 감소하는 경향을 보였다. 부동태 전류밀도는 10⁻⁴A/cm² 근방으 로 부식전위부터 약 1.2 V_{SCE} 정도까지 부동태 거동을 나타내었으며, 부동태 피막이 파괴되면서 나타나는 공식전위는 약 0.8 V_{SCE}였다. 반면, Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우에는 부동태 영역이 나타나지 않았다.

0.1 M의 NaCl 수용액에서 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 부식전위는 약 -0.49 V_{SCE}로 0.01 M 의 경우보다 낮게 나타났으며, Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우에는 부식전위가 약 -0.81 V_{SCE} 로 0.01 M과 거의 차이가 없었다. 또한 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우 부동태 전류밀도는 약 10⁻⁴~10⁻³ A/cm²으로 0.01 M NaCl 수용액에서 보다 약간 높았으며, 공식전위는 0.53 V_{SCE} 로 0.01M 용액에서보다 상대적으로 낮은 값을 보였다. Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금이 부동태화 되지 않은 반면, Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우에 부동태 구간이 나타난 것으로 미 루어 볼 때, Fe함량이 낮고 Nb 함량이 높은 합금의 부식저항성이 상대적으로 높다고 판단된다.

2. Co-Nb-B 계의 합금

0.01 M, 0.1 M의 NaCl 수용액에서 0.001 V/s의 속도로 전위를 변화시키면서 측정한 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 비정질 합금과 Co₈₂Nb₈B₁₀ 비정질 합금의 분극곡선을 Fig. 18에 나타내었 으며, Fig. 18의 분극 곡선으로부터 얻은 E_{corr}, E_{pit}를 Fig. 19에 요약하여 나타내었다.



Fig. 18. Polarization curves of Co-Nb-B amorphous alloys in (a) 0.01 M and (b) 0.1 M NaCl solutions.



Fig. 19. (a) Corrosion potential (E_{corr}) and (b) pitting potential (E_{pit}) of Co-Nb-B amorphous alloys as functions of NaCl concentrations.

0.01 M NaCl 수용액에서 부식전위는 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우 약 -0.35 V_{SCE}였으며, Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우에는 약 -0.59 V_{SCE}로 Co의 함량이 증가하고 Nb의 함량이 감 소할수록 부식전위가 감소하는 경향을 보였다. 두 합금 모두 안정한 부동태 거동을 보 였으며, Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우 부식전위부터 약 0.5 V_{SCE} 정도까지 부동태 거동을 보였으며, 부동태 전류밀도는 약 10⁻⁵ ~ 10⁻⁴ A/cm²로 나타났다. Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우 부식전위부터 약 0.2 V_{SCE} 정도까지 부동태 거동을 보였으며, 부동태 전류밀도는 약 10⁻³ A/cm²로 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금보다 높은 값을 나타내었다. 부동태가 파괴되면서 나타나는 공식전위는 Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금이 약 0.14 V_{SCE}로 0.57 V_{SCE}인 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금 보다 낮게 나타났다.

0.1 M NaCl 수용액에서 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 부식전위는 약 -0.52 V_{SCE}였으며,
Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우에는 -0.46 V_{SCE}로 Fe 함량이 증가하고 Nb의 함량이 감소할수
록 부식전위가 증가하였다. 또한 두 합금 모두 부동태 전류밀도가 대략
10⁻³ ~ 10⁻² A/cm² 정도로 높은 값을 보였으나 Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 경우가 약간 더 낮
은 값을 보였다. 공식전위는 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우 0.45 V_{SCE} 로 Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의
측정값인 0.3 V_{SCE}의 보다 높은 값을 보였다.

NaCl 수용액에서 상대적으로 Co 함량이 낮고 Nb 함량이 높은 경우에 공식저항성이 높다고 판단된다.

제 5장 결론

상온에서 pH 값과 NaCl 수용액 농도에 따른 분극실험을 하여 비정질 합금 M-Nb-B (M=Co, Fe)의 전기화학적 부식특성에 대한 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Fe-Nb-B계 합금의 경우 pH 12, pH 7, pH 2 완충용액에서 모두 부동태 거동을 하였으며, Fe 함량이 낮고 Nb 함량이 높을수록 내식성이 우수하게 나타났다. Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금은 pH가 높아질수록 부식전류(i_{corr}) 값이 낮아지나, Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금은 산성도에 따른 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. Co-Nb-B계의 합금의 경우에도 마 찬가지로 세 가지 완충용액에서 모두 부동태 거동을 하였으며, Nb 함량이 상대적으로 높은 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 내식성이 더 우수하였다.

2) 0.01 M과 0.1 M NaCl 수용액에서는 Fe₈₂Nb₈B₁₀ 합금이 부동태화 되지 않은 반면 Fe₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금의 경우에 부동태 구간이 나타난 것으로 미루어 볼 때 NaCl 수용액 에서 Fe 함량이 낮고 Nb 함량이 높은 경우에 공식저항성이 높다고 판단된다. Co-Nb-B계의 합금의 경우에는 Co₈₀Nb₁₀B₁₀ 합금보다 Co₈₂Nb₈B₁₀ 합금의 공식전위 (E_{pit})가 낮으므로 Co 함량이 낮고 Nb 함량이 높은 경우에 공식저항성이 높다고 판단 된다.

[참고문헌]

- [1] Japan Nanonet Bulletin, No. 14, 18 (2004).
- [2] http://www.sti.nasa.gov/tto/Spinoff2004/ch_7.html.
- [3] M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto J., Non-Cryst. Solids 31, 355 (1979).
- [4] N.A. Marianoa, C.A.C. Souzab, J.E. Maya, S.E. Kuri Mater. Sci. Eng. 1-5, 354 (2003).
- [5] H. Zohdia, H.R. Shahverdia, S.M.M. Hadavib Electrochem. Commun. 13, 840 -843 (2011).
- [6] http://www.kosen21.org/nwebzine/webzine_view.jsp?board_seq=838&data_seq=1157&webzine_seq=73.
- [7] A. Inoue, B. L. Shen, H. Koshiba, H. Kato, A. R. Yavari, Nat. Mater. 2, 661 (2003).
- [8] C. Beatrice, N. Banu, E. Ferrara, F. Fiorillo, J. Magn. Magn. Mater. 320, 810–813(2008).
- [9] F. F. Marzo, A. R. Pierna, J. Barranco, A. Lorenzo, J. Barroso, J. A. Garcia, A. Perez, J. Non-Cryst. Solids 3554, 5169–5171 (2008).
- [10] W. Klement. R. H. Willens and P. Duwez, Nature 187, 869 (1960).
- [11] M. H. Cohen and D. Turnbull, Nature 189, 869 (1961).
- [12] Marcel Pourbaix, Atlas of electrochemical euilibria in aqueous solutions.

[13] K. Asami, C. L. Qin, T. Zhang and A. Inoue, Mater. Sci. Eng. A. **375**, 235 (2004).

[14] C. Qin, K. Asami, T. Zhang, W. Zhang, A. Inoue, Mater. Trans. 44, 749 (2003).

- [15] M. K. Tam, S. J. Pang, C. H. Shek, J. Non-Cryst. Solids. 353, 3596 (2007).
- [16] P. Murali, U. Ramamurty, Acta Mater. 53, 1467 (2005).
- [17] A. Slipenyuk and J. Eckert, Scripta Mater. 50, 39 (2004).
- [18] Masumoto, A. Inoue, A. P. Tsai and T. Masumoto, J. Non-Cryst. Solids. 86, 121 (1986)
- [19] A. Van Den Beukel, and J. Sietsma, Acta Metall. 38, 383 (1990)