

논문

Ca-Mg-Zn 합금계에서 비정질 형성능 및 특성 평가

박은수[†] · 김원태* · 김도향

연세대학교 신소재공학과, 준결정재료연구단

*청주대학교 응용과학부

Glass Forming Ability and Characteristic Evaluation
in Ca-Mg-Zn Alloy SystemEun-Soo Park[†], Won-Tae Kim*, and Do-Hyang Kim

Center for Non-crystalline Materials, Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749 Korea

*Division of Applied Science, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

Abstract

The effect of alloy composition on the glass forming ability (GFA) of the Ca-rich Ca-Mg-Zn alloys has been investigated in $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{5+x}\text{Zn}_{30-x}$ and $\text{Ca}_{55+x}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{30-x}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$) alloys. In a wide composition range of 15-25% Zn and 10-20% Mg bulk metallic glass (BMG) samples with the diameter larger than 6 mm are fabricated by conventional copper mold casting method in air atmosphere. Among the alloys investigated, the $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ alloy exhibits the highest GFA enabling to form BMG sample with the diameter of at least 15 mm. The crystalline phase formed during solidification of $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ ($D_{\max}=15$ mm) could be identified as a mixture of Ca_3Zn and CaMg_2 cause by the redistribution of the constituent elements on long-range scale. The compressive fracture strength and fracture elongation of the $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ BMG are 602 MPa and 2.08% respectively. The σ parameter which has been recently proposed for evaluating GFA exhibits better correlation with GFA of Ca-Mg-Zn alloys than other parameters suggested so far such as ΔT_x , T_{rg} , K , γ , and ΔT^* parameters.

Keywords: Ca-Mg-Zn, Copper mold casting, Bulk metallic glass, Glass forming ability, σ parameter.

(Received February 20, 2006; Accepted April 3, 2006)

1. 서 론

비정질은 급냉응고된 과냉각 액체상태로 정의될 수 있으며, 이러한 비정질상의 형성을 위해선 액체 상태에서 경쟁 결정상 (Competing phase)의 핵생성과 성장을 피하기 위해 임계 냉각 속도(Critical cooling rate, CCR) 이상의 빠른 속도로 냉각되어야 한다. 그러므로 비정질 형성능(Glass forming ability, GFA)은 주로 과냉각 액상(Super-cooled liquid)의 안정성이나 응고 동안 경쟁 결정상의 형성 용이성에 의존한다. 이러한 특성으로 인해 1990년대에 이르러 깊은 공정반응 거동을 보이는 다양한 다성분계 합금에서 비정질 형성을 위한 임계 냉각 속도가 10^0 - 10^2 K/s로 상당히 느린 급속계 비정질 합금이 개발되었다[1-3]. 그러나 최근들어 Cu-(Zr, Hf)-Ti[4], Cu-Zr-Al [5,6], Ni-Nb-(Sn[7], Ti[8], Ta[9]), 그리고 Mg-Cu-(Y[10], Gd[11]) 같은 삼원계 합금 시스템에서도 인젝션 캐스팅법을 통해서 벌크 비정질 제조가 가능한 낮은 임계 냉각속도를 가지는 합금들이 보고되고 있다.

일반적으로 벌크 비정질 합금의 비정질 형성능은 임계 냉각

속도 (R_c)를 통하여 상호 비교 할 수 있으나, 정확한 임계 냉각 속도는 단순한 방법으로 측정하는 것이 곤란하기 때문에 주로 상대적으로 측정이 용이한 벌크 비정질화 최대 직경 (D_{\max})을 통하여 비정질 형성능을 나타낸다[12]. 이와 더불어 보다 손쉽게 비정질 형성능을 평가하고 예측하기 위하여 여러 가지 비정질 형성능 평가인자들이 제안되어지고 있다 (i.e. 과냉각 액체 영역 ($\Delta T_x = T_x - T_g$), reduced glass transition temperature ($T_{rg} = T_g / T_l$), K ($= [T_x - T_g] / [T_l - T_x]$)[13], and γ ($= [T_x] / [T_l + T_g]$)[14] 여기서, T_g , T_x 와 T_l 은 각각 유리 천이 온도, 결정화 온도, 액상 온도 임). 기본적으로 이들 인자들은 비정질 시편의 가열시 측정 가능한 비정질의 특성온도들 (i.e. T_g , T_x , 그리고 T_l)의 적절한 조합에 의해서만 비정질 형성능을 평가하고 예측하고자 하였다는 특징을 가진다. 하지만 최근 들어 액상의 상대적 안정성과 구성원자들의 원자 반경차를 조합하여 σ 인자가 제안되었다[15]. σ 인자는 각 조성에서 용융 온도의 상대적인 감소를 나타내는 $\Delta T^* = ([T_m^{\text{mix}} - T_l] / [T_m^{\text{mix}}])$ [16], 여기서 $T_m^{\text{mix}} = \sum x_i \cdot T_m^i$ 는 n 개의 원소를 가진 합금 시스템에서 i 번째 원소의 몰분율, x_i , 녹는점, T_m^i 으로 계산되어

[†]E-mail : adlmosky@yonsei.ac.kr

진 값)와 용질원자당 effective atomic mismatch를 나타내는 $(=P/(C_B+C_C)[17])$, 여기서 $P=C_B|(v_B-v_A)/v_A+C_C|(v_C-v_A)/v_A$ 는 구성 원소들의 원자 부피, v_i 와 용질 농도, C_i 를 통해 계산되어진 값)을 조합하여 $\sigma=\Delta T^* \times P'$ 로 정의된다.

초기 칼슘계 비정질 합금은 급속응고법 (Rapid solidification method)을 이용해 Ca-Al, Ca-Mg, Ca-Zn, 그리고 Ca-Cu 합금같은 이원계 합금들에서 연구가 진행되었다[18-20]. 하지만 최근들어 Ca-Mg-M (M: Cu, Ni, Ag, Zn)[21-27] 과 Ca-Al-X (X=Cu, Zn, Mg, Ag)[28] 합금에서 벌크화가 가능한 우수한 비정질 형성능을 가지는 칼슘계 비정질 합금들이 보고되고 있다. 이들 가운데 Ca-Al 계 합금시스템의 경우, 이원계 Ca-Al 합금에서 1 mm의 벌크 비정질 형성이 가능한 것이 보고되었으나[26], 첨가원소에 의한 비정질 형성능의 향상은 크지 않은 것으로 알려져 있다. 이와는 달리 Ca-Mg 계 합금시스템의 경우, 이원계 합금조성에서 벌크 비정질화가 보고된 바는 없으나, $Ca_{57}Mg_{19}Cu_{24}$, $Ca_{60}Mg_{20}Ag_{20}$ [19,20] 합금들에서 4 mm, $Ca_{60}Mg_{20}Ag_{10}Cu_{10}$ 합금에서 7 mm[19], 그리고 $Ca_{60}Mg_{25}Ni_{15}$ 합금에서 13 mm[23]로 다양한 합금 조성에서 우수한 비정질 형성능이 보고되었다. 특히 Ca-Mg-Zn 합금시스템의 경우, $Ca_{65}Mg_{15}Zn_{20}$ 합금 조성에서 대기 중에서도 우수한 비정질 형성능을 가져서 일반 구리 몰드 캐스팅을 통해서 15 mm 이상의 우수한 비정질 형성능을 가지는 것이 보고되었다[21].

본 연구에서는 X-선 회절분석기 (X-ray diffraction, XRD)와 시차 열분석 장비 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 이용하여 $Ca_{65}Mg_{5+x}Zn_{30-x}$ 과 $Ca_{55+x}Mg_{15}Zn_{30-x}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$ at%)의 Ca-rich Ca-Mg-Zn 합금들에서 비정질 형성능을 규명하고자 하였고, 기존에 보고된 비정질 형성능 평가인자들을 이용하여 본 합금 시스템에서 얻어진 비정질 형성능과 그 상관관계를 고찰하고자 하였다. 특히 최근에 제안된 σ 인자[23]에 대하여 본 연구의 단일 삼원계 Ca-Mg-Zn 합금 시스템에서의 적용 가능성에 대해서 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 모합금은 고순도 Ca (99.9%), Mg (99.9%) 그리고 Zn (99.9%)를 고순도 아르곤 (99.999%) 분위기 하에서 유도 용해로를 이용하여 Boron Nitride (BN)-가 코팅된 탄소도가니에서 용해하여 $Ca_{65}Mg_{5+x}Zn_{30-x}$ 과 $Ca_{55+x}Mg_{15}Zn_{30-x}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$ at%)의 조성으로 제조하였다. 용해된 합금을 상부 지름 15 mm, 하부 지름 6 mm, 그리고 높이 45 mm를 가진 큰 모양의 구리 몰드에 대기 중에서 부어 응고시켰다. 제조된 모합금을 적당한 크기로 분쇄한 것을 melt-spinning법을 이용하여 석영관에서 유도용해 한 후 노즐을 통해 50 KPa의 압으로 40 m/s로 회전하고 있는 구리 휠에 분사하여 두께가 약 45 μ m, 폭이 약 2 mm의 리본상으로 제조하였다. 그리고 injection casting 법을 이용하여 시료를 석영관에서 유도용해 한 후 노즐을 통해 수냉되고 있는 지름이 1-5 mm, 높이 65 mm의 구리금형에 충전시켜 6 mm 이하의 비정질 형성능을 가진 합금에 대해 봉상의 시료를 제조하였으며, 모든 작업은

대기 분위기 하에서 이루어졌다.

제조된 시료의 비정질생성 유무는 X-선 회절기 (XRD, Rigaku CN2301)와 시차열분석기 (DSC, Perkin Elmer DSC7)를 이용하여 조사하였다. X-선 회절 분석실험을 위하여 파장이 $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ Cu $K_{\alpha 1}$ 선의 단색광을 이용하여 연속주사 방법으로 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 의 범위에서 $4^\circ/\text{min}$ 의 주사속도로 회절 도형을 얻었다. 시차 열분석 실험은 고순도 아르곤 (99.999%) 분위기하에서 0.667 K/s의 일정한 속도로 가열과 냉각하면서 유리 천이 온도(Glass Transition Temperature, T_g), 결정화 온도(Crystallization temperature, T_x), 액상 온도(Liquidus Temperature, T_m^{liq})를 측정하였다. 커다란 직경의 벌크 시편의 경우 비정질 형성 유·무의 정확한 고찰을 위하여 시편 안쪽과 바깥쪽 모두에서 시차 열분석을 행하여 상호 비교하였다. 본 연구에서 개발된 합금의 기계적 특성 평가를 위하여 지름 1 mm와 높이 2 mm 시편을 이용하여 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 변형률을 가지고 압축 시험을 행하였다. 시편의 평형 보정을 위하여 평형이 유지된 지그로 고정하였다. 비정질 상과 결정질 상의 밀도는 gas pycnometer (Micromeritics AccuPycTM 1330)를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과

급속 응고된 $Ca_{65}Mg_{5+x}Zn_{30-x}$ 과 $Ca_{55+x}Mg_{15}Zn_{30-x}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$ at%) 합금 리본들의 비정질 형성 유·무를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 행하였다 (not shown). Fig. 1은 급속응고법으로 제조한 (a) $Ca_{65}Mg_{5+x}Zn_{30-x}$ 과 (b) $Ca_{55+x}Mg_{15}Zn_{30-x}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$ at%) 리본시편들을 시차 열분석 실험을 행하여 얻은 결과이다. Figure에 화살표로 나타낸 바와 같이 모든 합금 조성들은 명확한 유리 천이온도 (T_g), 결정화 온도 (T_x)와 결정화 온도를 나타내었고, 특히 본 연구의 모든 합금조성들에서 15 K 이상의 넓은 과냉각 액체 영역을 가졌다. 본 연구의 합금 조성 중 $Ca_{60}Mg_{15}Zn_{25}$ 이 44 K로 가장 넓은 과냉각 액체 영역을 나타냈다.

비정질 형성능은 일반적으로 비정질 형성 최대직경 (D_{max})으로 대변되며, 최대직경이 클수록 비정질 형성능이 우수하며 서로 비례관계를 나타낸다. Fig. 2의 (a)-(c)는 $Ca_{65}Mg_{5+x}Zn_{30-x}$ ($x=5, 10, 15$ at%)의 최대 비정질 형성 직경 (D_{max})에서 0.667 K/s의 가열 속도로 측정된 시차 열분석 결과를 나타낸다. Figure에서 알 수 있는 바와 같이 각 조성 벌크 시편의 중심 부분과 바깥 부분 시편의 열분석 결과가 Fig. 1(a)에 첨부한 같은 조성 리본에서 얻어진 결과와 오차 범위 내에서 일치하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 시차 열분석 결과의 검증을 위하여, $Ca_{65}Mg_{5+x}Zn_{30-x}$ ($x=5, 10, 15$ at%) 합금들에서 최대 비정질 형성 직경의 X-선 회절 분석 결과도 첨부하였다. $Ca_{65}Mg_{15}Zn_{20}$ 합금의 경우, 15 mm 직경의 중심부분과 바깥 부분 시편에서 비정질의 전형적인 halo 회절 패턴이 $25\sim 40^\circ$ 의 2θ 영역에서 얻어졌다. Fig. 2(d)는 X-선 회절 분석과 시차 열분석을 통해 얻어진 $Ca_{65}Mg_{5+x}Zn_{30-x}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$ at%) 합금들의 벌크 비정질화 최대직경에 대한 조성의 영향을 나타내었다. 여기서 ○, ●, 그리고 ● 기호는 각각 비정질

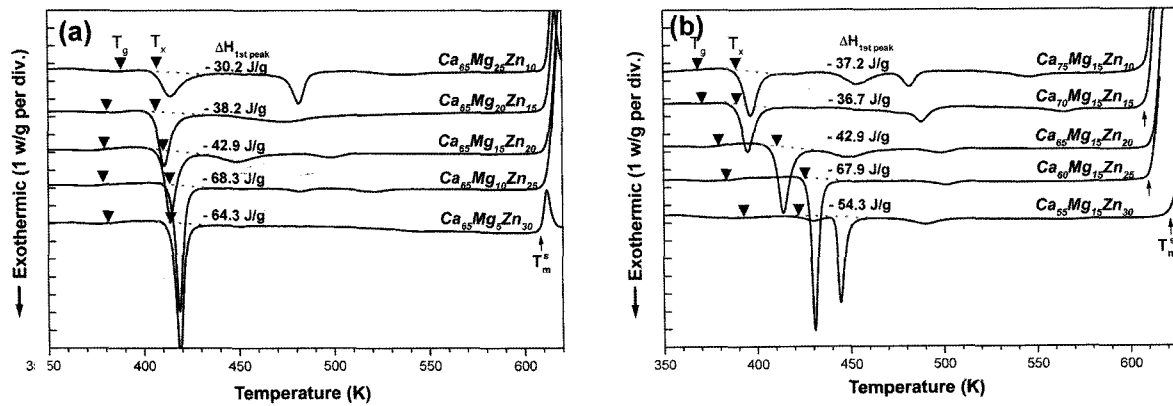


Fig. 1. DSC traces obtained from (a) $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{25-x}\text{Zn}_{10+x}$ and (b) $\text{Ca}_{75-x}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{10+x}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$) alloy ribbons during continuous heating with a heating rate of 0.667 K/s.

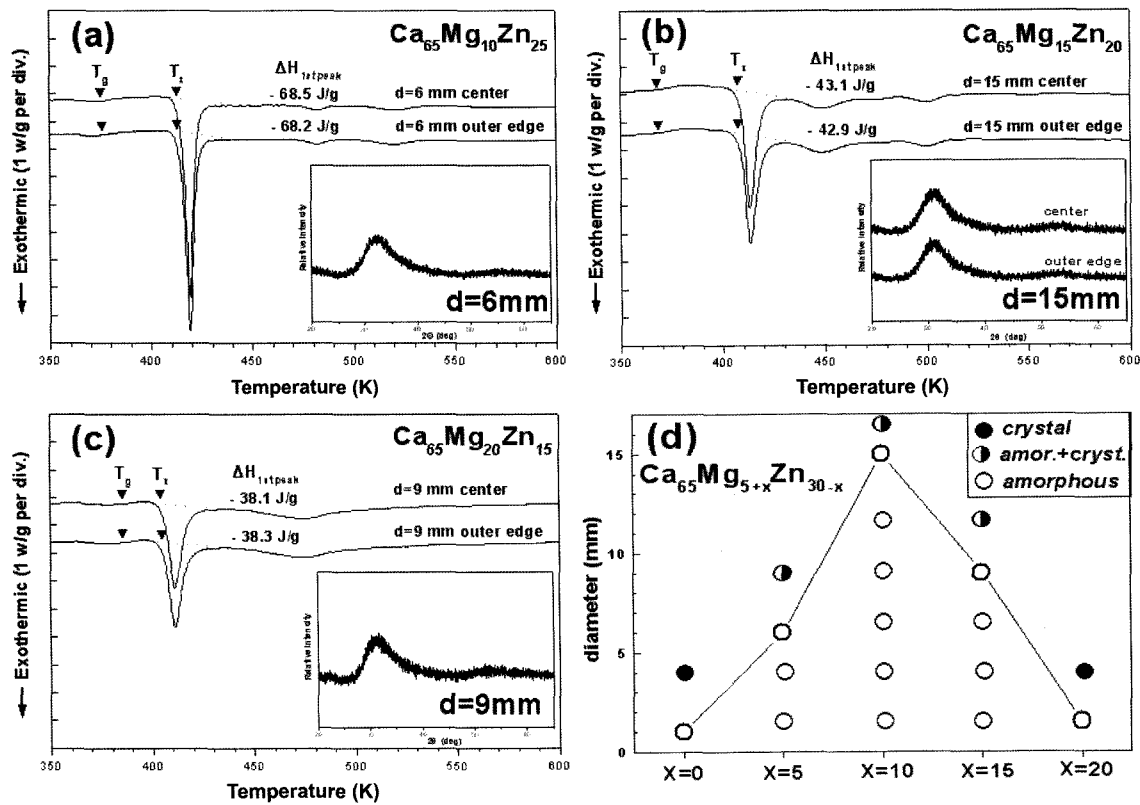


Fig. 2. (a)-(c) DSC traces obtained from the thin slice cut from the maximum diameter (D_{max}) of $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{5+x}\text{Zn}_{30-x}$ ($x=5, 10, 15$) alloys during heating with a heating rate of 0.667 K/s. (d) Map of the phases for a bulk specimen as a function of rod diameter and alloy composition of $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{5+x}\text{Zn}_{30-x}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$), determined by XRD and DSC experiments; \circ , \odot , and \bullet symbols represent the amorphous phase, an amorphous and crystalline phase mixture and crystalline phases, respectively.

상, 비정질과 결정질 상의 혼합, 그리고 결정질 상을 나타낸다. Fig. 2(d)의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{5+x}\text{Zn}_{30-x}$ 합금의 경우, Mg 함량의 증가와 Zn 함량의 감소에 따라 벌크 비정질 최대직경은 $x=10$ 에서 최대 15 mm 까지 증가하였다가 그 이상의 경우 감소한다.

Fig. 3(a)-(c)는 $\text{Ca}_{55+x}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{30-x}$ ($x=5, 10, 15$ at%) 합금의 최대 비정질 형성 직경에서 0.667 K/s의 가열 속도로 측정된 시차 열분석 결과를, Fig. 3(d)는 X-선 회절 분석과 시차 열

분석을 통해 얻어진 $\text{Ca}_{55+x}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{30-x}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$ at%) 합금들의 벌크 비정질화 최대직경에 대한 조성의 영향을 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 $\text{Ca}_{55+x}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{30-x}$ 합금 조성의 경우, Ca 함량의 증가와 Zn 함량의 감소에 따라 벌크 비정질화 최대 직경이 $x=10$ 인 경우 15 mm 이상으로 증가하였으며, 이후 감소하였다. 이러한 결과를 바탕으로 본 연구의 Ca-Mg-Zn 합금 시스템의 경우, $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ 과 $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{25}$ 합금에서 10 mm 이상의 벌크 비정질화가 가능

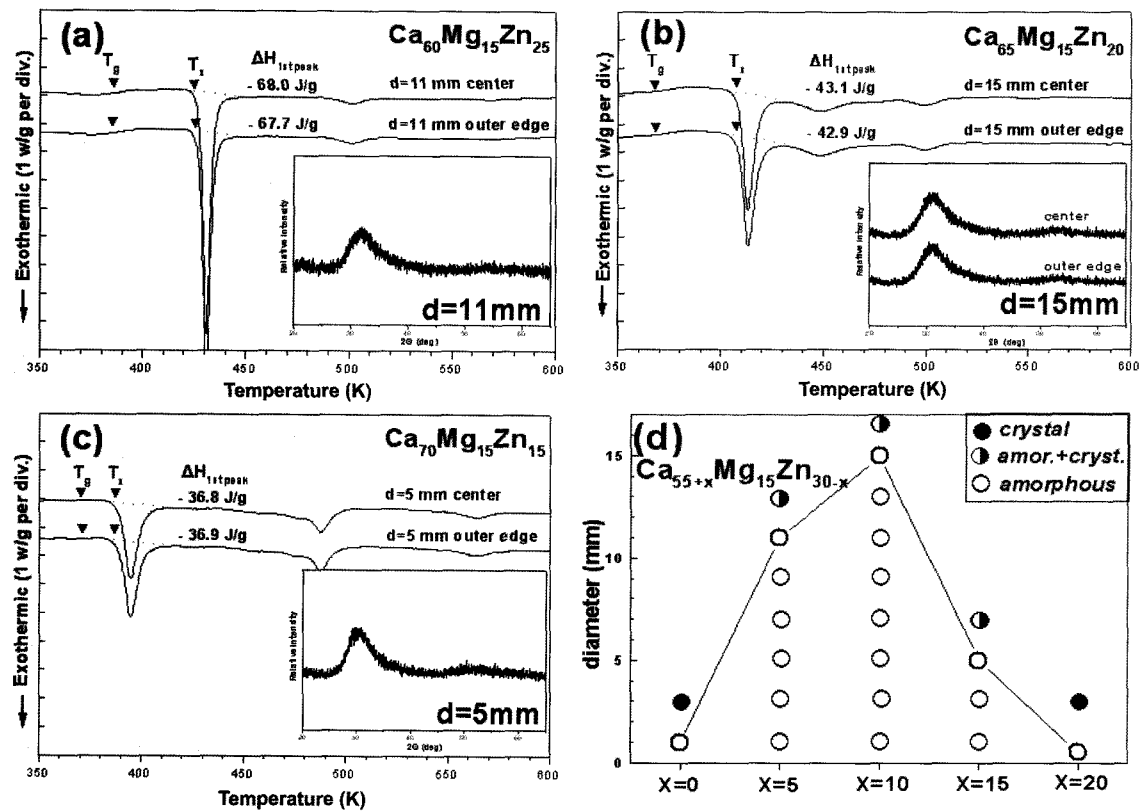


Fig. 3. (a)-(c) DSC traces obtained from the thin slice cut from the maximum diameter (D_{max}) of $Ca_{55+x}Mg_{15}Zn_{30-x}$ ($x=5, 10, 15$) alloys during heating with a heating rate of 0.667 K/s. Fig. 2 (d) Map of the phases for a bulk specimen as a function of rod diameter and alloy composition of $Ca_{55+x}Mg_{15}Zn_{30-x}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$), determined by XRD and DSC experiments.

Table 1. Results of thermal analysis (temperature (K)), GFA parameters (ΔT_x , T_{rg} , K , γ , ΔT^* , P' and σ) and D_{max} for Ca-Mg-Zn alloys investigated in the present study.

	T_g	T_x	T_l	T_m^{mix}	ΔT_x	T_{rg}	K	γ	ΔT^*	P'	σ	D_{max}
$Ca_{53}Mg_{15}Zn_{30}$	396	422	719	958	26	0.551	0.097	0.378	0.249	0.669	0.159	1
$Ca_{60}Mg_{15}Zn_{25}$	382	426	676	979	44	0.565	0.132	0.403	0.309	0.646	0.195	11
$Ca_{65}Mg_5Zn_{30}$	382	414	743	977	32	0.514	0.097	0.368	0.239	0.669	0.160	1
$Ca_{65}Mg_{10}Zn_{25}$	378	414	686	988	36	0.551	0.132	0.389	0.306	0.646	0.198	6
$Ca_{65}Mg_{15}Zn_{20}$	379	412	624	1000	33	0.607	0.156	0.411	0.376	0.624	0.234	15
$Ca_{65}Mg_{20}Zn_{15}$	380	405	666	1011	25	0.571	0.096	0.387	0.341	0.601	0.205	9
$Ca_{65}Mg_{25}Zn_{10}$	388	405	758	1023	17	0.512	0.048	0.353	0.259	0.578	0.149	1.5
$Ca_{70}Mg_{15}Zn_{15}$	371	389	686	1021	18	0.541	0.061	0.368	0.328	0.612	0.201	5
$Ca_{75}Mg_{15}Zn_{10}$	368	389	770	1042	14	0.478	0.055	0.342	0.261	0.596	0.155	0.5

하여 우수한 비정질 형성능을 나타내었고, $Ca_{65}Mg_{15}Zn_{20}$ 합금의 경우 대기 중에서 15 mm 이상의 벌크 비정질화가 가능하여 본 연구의 합금들 중 가장 우수한 비정질 형성능을 나타내었다. Table 1은 본 연구에서 연구된 Ca-Mg-Zn 합금들에서 열분석 결과 및 벌크 비정질화 최대직경을 나타내었다. 이 표에서 알 수 있는 바와 같이 Ca-Mg-Zn 합금 조성은 삼원계 합금 시스템임에도 불구하고 일반적인 구리몰드 캐스팅 방법을 이용하여 10-30 at% Zn 그리고 5-25 at% Mg의 넓은 조성 영역에서 1 mm 이상의 벌크 비정질 합금을 대기 중에서 제조할 수 있었고, 특히 본 연구의 합금 조성들 가운데 15-25 at% Zn 그리고 10-20 at% Mg의 넓은 조성 영역에서 대

기 중에서 6 mm 이상의 우수한 비정질 형성능을 나타내었다. 본 연구의 Ca-Mg-Zn 비정질 합금의 각 발열 반응에 대한 결정화 생성물의 분석을 위해서 열처리 후 X-선 회절 분석을 행하였다. Fig. 4는 $Ca_{65}Mg_{15}Zn_{20}$ 합금 as-cast와 열처리한 리본 시편에 대한 X-선 회절 분석 결과를 보여준다. 첫 번째 발열 peak 이후인 435 K에서 10초간 열처리한 $Ca_{65}Mg_{15}Zn_{20}$ 리본 시편의 X-선 회절 분석 결과, hexagonal 구조를 가진 $CaMg_2$ ($a=6.23 \text{ \AA}$, $c=10.12 \text{ \AA}$)가 확인되었다. 두 번째 발열 peak 이후인 475 K에서 10초 동안 열처리한 리본 시편의 X-선 회절 분석 결과, orthorhombic 구조를 가진 Ca_3Zn ($a=4.15 \text{ \AA}$, $b=13.26 \text{ \AA}$, $c=10.19 \text{ \AA}$)과 $CaMg_2$ 가 혼합 검출 되었

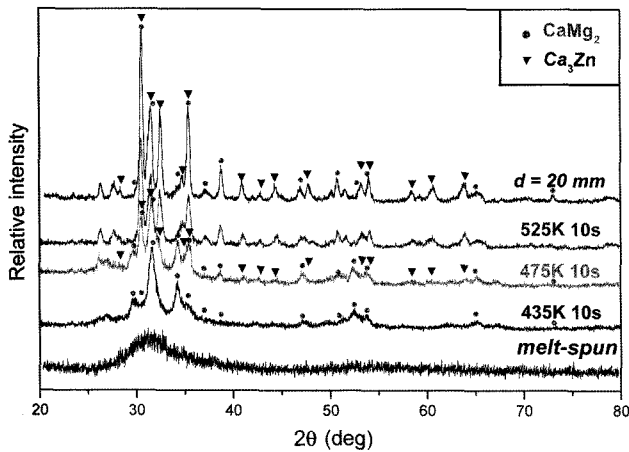


Fig. 4. XRD traces obtained from the as-melt-spun and annealed the $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ ribbons and as-cast $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ ingot with 20 mm diameter.

다. 세 번째 발열 peak 이후인 525 K에서 10초 동안 열처리 한 리본 시편의 X-선 회절 분석 결과 Ca_3Zn and CaMg_2 혼합상이 검출되었으며, 앞의 결과와 비교시 단지 X-선 회절 peak의 강도 증가만 관찰되는 것으로 보아 세 번째 발열 peak은 새로운 결정상의 형성과 관련된 peak이 아니라 생성된 결정상들의 성장과 관련된 peak 인 것으로 사료된다. 일반적으로 다양한 결정상의 동시 석출되기 위해서는 구성원소의 재분배를 위해 장주기 확산이 요구되므로, 이러한 조건의 경쟁결정상을 가진 합금 시스템의 경우 비정질 형성능이 상대적으로 우수하다고 알려져 있다[29]. Fig. 4는 $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ 의 20 mm 벌크 시편에서 X-선 회절 결과를 첨부하였다. X-선 회절 분석 결과를 통해 알 수 있는 바와 같이 이 합금 시스템의 경우 응고 동안 형성되는 결정상으로 열처리시 얻어지는 결정상인 Ca_3Zn 과 CaMg_2 혼합상이 검출되었다. 이러한 결과는 $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{25}$ ($D_{\max}=11$ mm) 합금의 경우 단지 Ca_3Zn 상 (not shown)이 검출된 것에 반하는 결과로, 이를 통하여 $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ ($D_{\max}=15$ mm) 합금의 경우 Ca_3Zn ($a=4.15$ Å, $b=13.26$ Å, $c=10.19$ Å)과 CaMg_2 상이 동시에 비정질 형성의 경쟁 결정상으로 작용하여 삼원계 합금임에도 우수한 비정질 형성능을 내는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{5+x}\text{Zn}_{30-x}$ ($x=5, 10, 15$ at%) 합금들의 uniaxial compressive stress-strain curve 들을 보여준다. 응고 동안 비정질의 응고 결합 및 완화 거동을 최소화 하기 위해서, 1 mm 직경과 2 mm의 높이를 가진 봉상시편을 압축시험에 사용하였다. 본 실험의 벌크 비정질 시편들은 570~610 MPa의 파단 압축 응력 (compressive fracture strength, σ_f)과 $1.9 \pm 0.2\%$ 의 파단 압축 변형 (compressive fracture strain, ϵ_f)을 가진 직선적인 탄성 변형 거동을 나타내었다. 이들 시편들은 다른 Mg 기- 혹은 Ca 기- 알카리 토 금속계 벌크 비정질 합금과 마찬가지로 항복이나 소성변형 없이 취성파괴 거동을 나타내었다. 특히 본 실험에서 가장 우수한 비정질 형성능을 나타낸 $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ 합금의 경우, 602 MPa의 파단 압축 응력 (σ_f)와 2.08%의 파단 압축 변형 (ϵ_f)을 나타내었다. 압축시험

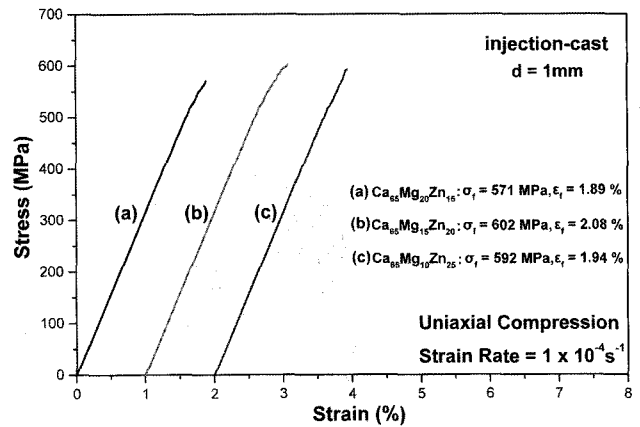


Fig. 5. Stress-strain curves obtained from the uniaxial compression test for $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{5+x}\text{Zn}_{30-x}$ ($x=5, 10, 15$) alloys.

후 주사전자 현미경을 통한 파면 관찰시 전형적인 취성 파괴에 의한 벽개파괴 면을 관찰 할 수 있었다 (not shown).

4. 고 찰

본 연구에서는 금속 원소들만으로 이루어진 Ca-Mg-Zn 합금계의 Ca-rich 공정 조성 근처에서 우수한 비정질 형성능을 나타내는 것을 확인하였다. Ca-Mg-Zn 삼원계 합금에서 우수한 비정질 형성능을 가지는 것은 우선적으로 비정질 형성과 관련된 경험법칙을 통해 설명할 수 있다: (1) 구성 원소들 간에 커다란 원자 반경 차 (Ca: 1.97 Å; Mg: 1.60 Å; Zn: 1.38 Å); (2) 구성원소들의 커다란 음의 혼합열 (Ca-Mg: -20 J/mol; Ca-Zn: -72 J/mol; Mg-Zn: -13 J/mol); 그리고 (3) Ca-rich 합금 조성에 깊은 삼원 공정 반응 (deep ternary eutectic reaction)의 존재 ($T_m^e/T_m^{Ca}=0.56$ [30], 여기서 Ca-Mg-Zn 합금계의 깊은 공정 반응에 의한 용융 온도의 감소는 경쟁 결정상의 형성에 반하는 액상의 안정화가 이루어짐을 의미함). 또한 구성원소간 커다란 원자 반경 차는 원자 충전 밀도의 증가와 비정질 형성에 반하는 경쟁 결정상의 불안정을 초래하여 비정질 형성능에 긍정적인 역할을 한다. 일반적으로 원자 충전 밀도의 상대적 비교는 같은 조성 결정상과 비정질 상의 밀도 비를 통해서 가능하다. 15 mm로 가장 우수한 비정질 형성능을 나타낸 $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ 합금 조성의 경우, 측정된 밀도가 비정질 시 2.140 g/cm^3 , 결정질 시 2.147 g/cm^3 로 비정질과 결정질 간 밀도 변화가 비정질 형성에 커다란 냉각 속도를 요하는 일반적인 낮은 비정질 형성능을 가지는 비정질 합금에서 2~3% 인데 반하여, 약 0.3%로 매우 작은 밀도 변화를 나타낸다[31]. 이것은 $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ 비정질 합금에서 원자들이 조밀 충전 구조를 가짐을 암시하며, 이러한 결과는 이 합금 조성의 우수한 비정질 형성능을 뒷받침하는 하나의 근거가 된다.

$\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{5+x}\text{Zn}_{30-x}$ 과 $\text{Ca}_{55+x}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{30-x}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$ at%) 합금들에서 Mg과 Ca 양이 증가하고 Zn 양이 감소함에 따라, 벌크 비정질화 최대직경은 $x=0$ 의 1 mm에서 $x=10$ 의 15 mm로 증가하였다가 이후 감소한다. Fig. 4의 결정화 거동과 Ca-Mg-Zn 삼원 상태도에서 알 수 있는 바와 같이, 본 연구의 합

금 조성들 가운데 $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ 합금의 경우 비정질 형성능을 결정하는 가장 중요한 요소 가운데 하나인 경쟁 결정상이 Ca_3Zn 과 CaMg_2 혼합상에서 단일 Ca_3Zn 상으로 변하는 경계 조성이다.

EDX (Energy dispersive x-ray) 분석을 통하여 본 연구의 합금들에서 화학 조성이 설계된 합금 조성과 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 비정질 형성능에는 산소, 탄소, 수소 같은 침입형 원소들이 영향을 미칠 수 있다. Ca-Mg-Zn 벌크 비정질 합금들에서 EDX 분석을 통해 측정된 산소 함량은 약 0.1-0.2 at%로 일반적으로 분위기하에서 제조된 벌크 비정질 합금의 <0.05 at% 보다 높은 값을 나타내었다. 또한, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES; Jobin Yvon, JY 80c)와 Carbon/sulfur analyzer (Leco, CS-600)를 통해 측정된 보론과 탄소의 함량은 약 0.01-0.03 at%로 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 비정질 형성능에 침입형 원자들 중 보론, 탄소의 역할이 미비

할 것이라는 점과 높은 산소 함량에 의한 산소가 일정부분 역할을 할 것이라는 추론을 가능케 한다.

위에서 언급한 바와 같이 $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ 비정질 합금의 파단 압축강도(compressive fracture strength, σ_f)와 밀도(density, σ_f/ρ)는 각각 608 Mpa과 2.140 g/cm³였다. 그러므로 $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ 합금의 비강도(specific strength, σ_f/ρ)는 $2.81 \times 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{kg}$ 로 계산될 수 있다. Ca계 벌크 비정질 합금의 경우 다른 합금계 벌크 비정질 합금에 비하여 커다란 절대 강도 값을 나타내지는 않으나, 커다란 비강도 값을 가지기 때문에 수송용 재료 등 낮은 밀도 값과 적절한 강도 값을 요하는 분야에 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 사료된다.

Table 1은 본 실험의 Ca-Mg-Zn 합금계에서 열분석 결과, 비정질 형성능 평가인자들 (i.e. ΔT_x , T_{rg} , K , γ , ΔT^* , 그리고 σ 인자) 계산 결과, 그리고 벌크 비정질화 최대 직경을 나타낸다. Fig. 6은 비정질 형성능 평가인자들과 벌크 비정질화 최대 직경 사이에 상관관계를 보여준다. Figure에서 알 수 있는 바

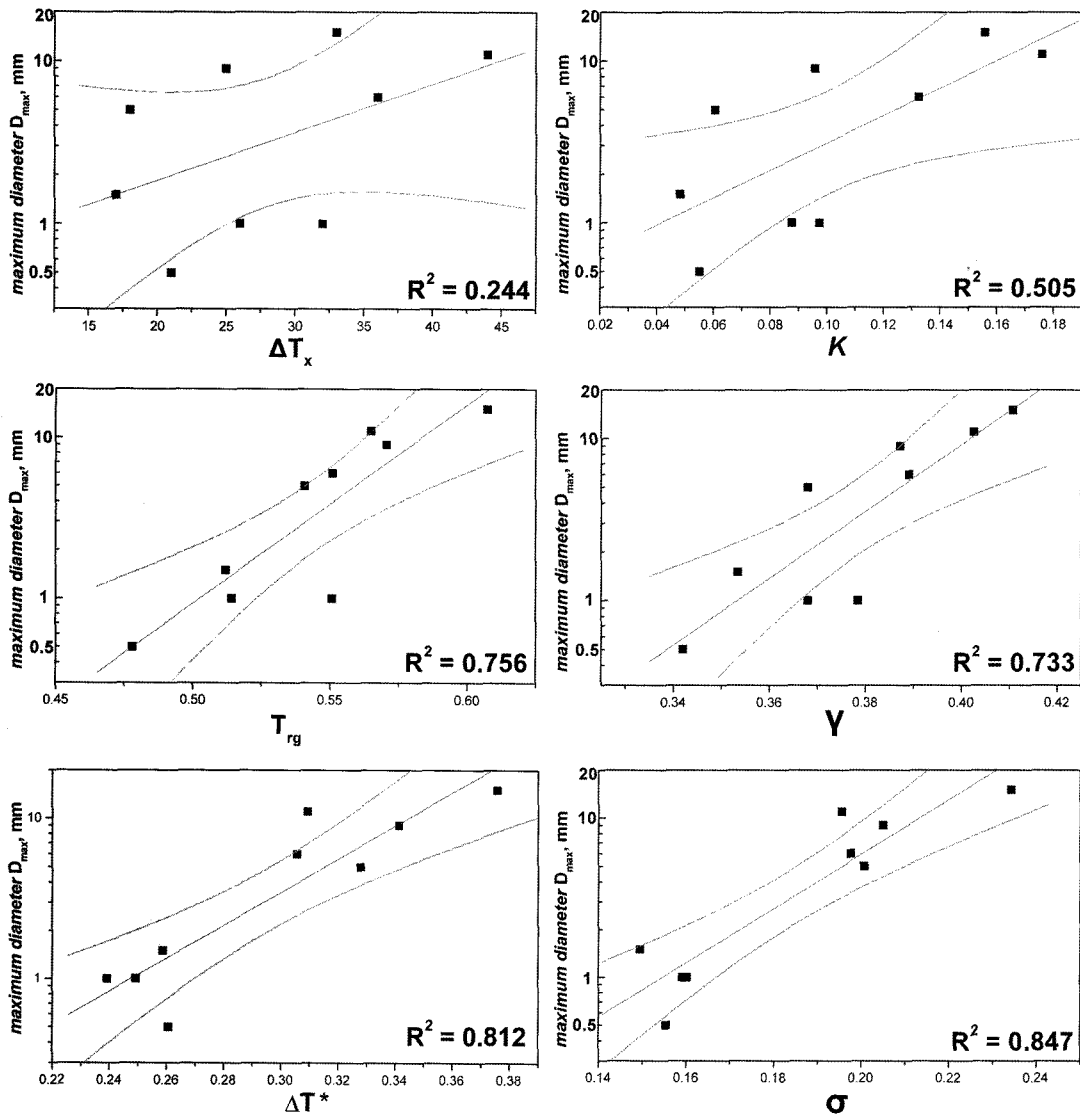


Fig. 6. A Correlation between the parameters for GFA suggested so far, i.e. ΔT_x , K , T_{rg} , γ , ΔT^* and σ parameters, and D_{max} for amorphous formation in Ca-Mg-Zn alloys investigated in the present study.

와 같이 ΔT_x 과 K 인자들의 경우 비정질 형성능과 약한 상관관계를 가지는데 반해서, T_{rg} , γ , ΔT^* , 그리고 σ 인자들의 경우 양호한 상관관계를 가진다. Fig. 6에 도시한 바와 같이 least squares fitting method를 통해 실험결과들의 회귀 (regression) 분석을 행한 결과 T_{rg} , γ , ΔT^* , 그리고 σ 인자들의 회귀계수 (regression coefficient, R^2)는 각각 0.756, 0.753, 0.812, 그리고 0.847이었다. 특히 비정질 형성과 관련된 열역학적 관점 이외에 구조적 관점을 고려하여 제안된 σ 인자의 경우 비정질 형성능과 가장 양호한 상관관계를 가지는 것을 확인 할 수 있다. 95% 신뢰도를 가지고 예측된 error band (shown in dashed lines) 또한 기준에 제안된 비정질 형성능 평가 인자들 중에서 σ 인자가 가장 양호한 상관관계를 가지는 것을 나타낸다.

본 실험 결과를 통해서 Ca-Mg-Zn 합금계에서 σ 인자가 기준에 제안된 비정질 형성능 평가인자들 가운데서 가장 양호한 상관관계를 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 부연하면, 벌크 비정질 합금의 비정질 형성능 평가를 위해서 단지 비정질의 특성 온도들의 조합에 의해 제안된 인자들 (ΔT_x , T_{rg} , K, 그리고 γ 인자)로는 충분하지가 않았으나, 원자 반경차와 구성 원소들 함량의 반응을 통해 구조적 관점이 동시에 고려된 인자 (σ 인자)가 더 양호한 상관관계를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 비정질 형성능을 보다 더 잘 예측하고 평가하기 위해서 단지 비정질의 열역학적, 동역학적 정보에 의한 접근 이외에 각각의 비정질에 대한 구조적 특성들 또한 반영하는 것이 필요하다는 것을 의미한다.

5. 결 론

본 연구는 금속원소들의 조합으로 이루어진 Ca-rich Ca-Mg-Zn 합금계의 대기 중에서 측정된 벌크 비정질 형성능 및 그 특성에 관한 것이다. 본 연구의 Ca-Mg-Zn 합금계는 삼원계 합금임에도 불구하고 15-25 at% Zn과 10-20 at% Mg의 넓은 합금 조성에서 대기 중에서 6 mm 이상의 우수한 비정질 형성능을 나타내었다. 특히, 본 연구의 합금 조성들 가운데 $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ 과 $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{25}$ 합금에서 10 mm 이상의 우수한 비정질 형성능을, $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ 합금 조성의 경우 15 mm 이상의 최대 벌크 비정질화도가 가능하여 기준에 보고된 Ca계 벌크 비정질 합금 중 가장 우수한 비정질 형성능을 나타내었다. $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ 합금의 경우, 응고시 경쟁 결정 상으로 Ca_3Zn 상과 CaMg_2 상이 동시에 석출하여 응고 동안 구성 원소들이 결정화 되기 위해 상대적으로 먼 거리의 원자 재배열을 요하게 됨으로 비정질 형성능이 증가하게 됨을 알 수 있었다.

$\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ 벌크 비정질의 파단 압축 강도와 파단 압축 변형은 각각 602 MPa과 2.08%로 낮은 편이었으나, 다른 기 벌크 비정질 합금에 비해 비강도 (σ_f/ρ)가 $2.81 \times 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{kg}$ 로 커다란 값을 가져서 수송용 재료 등에 응용 가능성이 있다.

액상의 상대적 안정성과 구성원자간 atomic mismatch의 고려에 의해 제안된 σ 인자 ($=\Delta T^* \times P$)가 Ca-Mg-Zn 단일 합금계의 비정질 형성능을 평가하는데 비정질의 특성화 온도 조합

으로만 제안된 ΔT_x , T_{rg} , K, γ , 그리고 ΔT^* 인자들 보다 양호한 상관관계를 가지는 것을 통해서, 비정질 형성과 관련된 열역학적, 동역학적, 구조적 관점의 결합이 실제 비정질 형성능을 평가하고 예측하는데 중요한 요소가 될 수 있음을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 창의적 연구진흥사업 추진으로 얻어진 결과이다.

참고 문헌

- [1] Y. J. Kim, R. Busch, W. L. Johnson, and A. J. Rulison, Appl. Phys. Lett., "Metallic glass formation in highly undercooled $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ during containerless electrostatic levitation processing", 65 (1994) 2136-2138.
- [2] N. Nishiyama and A. Inoue, Mater. Trans. JIM., "Flux treated Pd-Cu-Ni-P amorphous alloy having low critical cooling rate", 38 (1997) 464-472.
- [3] J.-H. Kim, J. S. Park, E. S. Park, W. T. Kim, and D. H. Kim, Met. Mater.-Int., "Simplified estimation for critical cooling rates for glass formation in bulk metallic glasses through non-isothermal thermal analysis", 11 (2005) 1-9.
- [4] A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka, Acta Mater., "High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems", 49 (2001) 2645.
- [5] A. Inoue, W. Zhang, Mater. Trans. JIM., "Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr-Al Bulk Glassy Alloys", 43 (2002) 2921-2925.
- [6] D. S. Sung, O. J. Kwon, E. Fleury, K. B. Kim, J. C. Lee, D. H. Kim, and Y. C. Kim, Met. Mater.-Int., "Enhancement of the glass forming ability of Cu-Zr-Al alloys by Ag addition", 10 (2004) 575-579.
- [7] H. Choi-Yim, D. H. Xu, and W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett., "Ni-based bulk metallic glass formation in the Ni-Nb-Sn and Ni-Nb-Sn-X (X=B, Fe, Cu) alloy systems", 82 (2003) 1030-1032.
- [8] W. Zhang, A. Inoue, Mater. Trans. JIM., "Effects of Ti on the Thermal Stability and Glass-Forming Ability of Ni-Nb Glassy Alloy", 43 (2002) 2342-2345.
- [9] M. H. Lee, D. H. Bae, W. T. Kim, D. H. Kim, Mater. Trans. JIM., "Ni-based refractory bulk amorphous alloys with high thermal stability", 44, (2003) 2084-2087.
- [10] A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM., "Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method", 33 (1992) 937-945.
- [11] H. Men and D. H. Kim, J. of Mater. Res., "Fabrication of ternary Mg-Cu-Gd bulk metallic glass with high glass-forming ability under air atmosphere", 18 (2003) 1502.
- [12] H. A. Davies, "Amorphous metallic alloys", F. E. Luborsky (Ed.), Butterworths, London (1993) 8.
- [13] A. Hruby, Czech. J. Phys. B, "Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA", 22, 1187 (1972).
- [14] Z. P. Lu and C. T. Liu, Acta Mater., "A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses", 50, 3501 (2002).
- [15] E. S. Park, W. T. Kim, and D. H. Kim, Appl. Phys. Lett., "Parameter for glass forming ability of ternary alloy systems",

- 86 (2005) 061907-061909.
- [16] I. W. Donald and H. A. Davies, *J. Non-Cryst. Solids*, "Prediction of glass-forming ability for metallic systems", 30 (1978) 77-85.
- [17] E. S. Park, W. T. Kim, and D. H. Kim, *Metall. & Mater. Trans.*, "A simple model for alloy composition with large glass forming ability in ternary alloys", 32A (2001) 200-202.
- [18] A. Calka, M. Madhva, D. E. Polk, B. C. Geissen, H. Matyja, J.B. Vander Sande, *Scripta Metall.*, "A transition-metal-free amorphous alloy: $Mg_{70}Zn_{30}$ ", 11 (1977) 65-70.
- [19] R. St. Amand and B. C. Geissen, *Scripta Mater.*, "Easy glass formation in simple metal alloys: Amorphous metals containing calcium and strontium", 12 (1978) 1021-1026.
- [20] M. Tegze and J. Hafner, *J. Non-cryst. Solids*, "Structural and electronic properties of Ca-Zn glasses", 117-118 (1990) 195-198.
- [21] K. Amiya and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM.*, "Formation, thermal stability and mechanical properties of Ca-based bulk glassy alloys", 43 (2002) 81-84.
- [22] K. Amiya and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM.*, "Formation and thermal stability of Ca-Mg-Ag-Cu bulk glassy alloys", 43 (2002) 2578-2581.
- [23] E. S. Park and D. H. Kim, *J. Mater. Res.*, "Formation of Ca-Mg-Zn bulk glassy alloy by casting into cone-shaped copper mold", 19 (2004) 685-687.
- [24] E. S. Park and D. H. Kim, *Met. Mater.-Int. Met. Mater.-Int.*, "Design of bulk metallic glasses with high glass forming ability and enhancement of plasticity in metallic glass matrix composites", 11 (2005) 19-27.
- [25] E. S. Park and D. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, "Effect of atomic configuration and liquid stability on the glass forming ability of Ca-based metallic glasses", 86 (2005) 201912.
- [26] O. N. Senkov and J. M. Scott, *Mater. Letters*, "Formation and thermal stability of Ca-Mg-Zn and Ca-Mg-Zn-Cu bulk metallic glasses", 58 (2004) 1375-1378.
- [27] O. N. Senkov and J. M. Scott, *Scripta Mater.*, "Specific criteria for selection of alloy compositions for bulk metallic glasses", 50 (2004) 449-452.
- [28] F. Q. Guo, S. J. Poon, and G. J. Shiflet, *Appl. Phys. Lett.*, "CaAl-based bulk metallic glasses with high thermal stability", 84 (2004) 37-39.
- [29] A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto, *J. Non-cryst. Solids*, "Glass-forming ability of alloys", 156-158 (1993) 473.
- [30] P. Villars, A. Prince, and H. Okamoto, eds., *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, 6 (ASM, Materials Park, OH, 1995) 7522.
- [31] A. Inoue, T. Negishi, H. M. Kimura, T. Zhang, and R. Yavari, *Mater. Trans. JIM.*, "High packing density of Zr- and Pd-based bulk amorphous alloys", 39 (1998) 318-321.