

벌크 비정질 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 합금의 고온 소성 변형 특성

이광석* · 하태권* · 안상호** · 장영원*

High Temperature Plastic Deformation Behaviors of the Bulk Metallic Glass Zr-Ti-Cu-Ni-Be Alloy

K. S. Lee, T. K. Ha, S. H. Ahn and Y. W. Chang

Abstract

Multicomponent $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{2.5}$ bulk metallic glass alloy shows good bulk glass forming ability due to its high resistance to crystallization in the undercooled liquid state.¹⁾ In this study, DSC and X-ray diffractometry have been performed to confirm the amorphous structure of the master $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{2.5}$ alloy. To investigate the mechanical properties and deformation behaviors of the bulk metallic $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{2.5}$ alloy, a series of compression tests has been carried out at the temperatures ranging from 351°C to 461°C and at the various initial strain rates from $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ to $2 \times 10^{-2} s^{-1}$. There are two types of nominal stress-strain curves. The one shows linear stress-strain relationship meaning fracture at maximum stress, the other shows plastic deformation including steady-state flow. Also DSC analysis for the compressed specimens has been performed to investigate the change of thermal stability and crystallization behavior for the various test conditions.

Key Words : $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{2.5}$, Bulk Metallic Glass, Plastic Deformation, Stress Overshoot, Steady-State Flow.

1. 서론

비정질 합금을 기계적 성질 및 소성 변형 거동의 관점에서 보면 탄성적으로 매우 강인하면서도 일반 유리처럼 취약하지 않고 상당한 소성 변형 능력을 보이는데, 즉 고강도를 유지하면서 동시에 고인성 특성을 갖는 우수한 재료라는 점에서 그 연구의 필요성이 증가하고 있다. 반

면에 이러한 비정질 합금의 기계적 성질 및 소성 변형 거동은 그 연구가 시기적으로도 가장 늦게 시작되었을 뿐만 아니라 많은 부분이 아직도 현상학적인 자료 정리의 단계를 넘지 못하고 있는데, 그 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. 비정질 합금이 처음으로 발견된 이후 1980년대 후반까지 연구의 대상이 되었던 비정질 형성 합금계들은 대부분 비정질 형성을 위한 임계 냉각속도가

* 포항공과대학교 항공재료연구소

** 포항산업과학연구원 재료공정연구소

10^6K/s 전후로 매우 높고, 이는 결국 열 방출이 쉬운 분말, 리본, 박판과 같은 1, 2차원 시편의 획득을 의미하는데, 리본이나 박판 비정질 합금의 경우 두께가 대략 $15\sim 60\mu\text{m}$ 정도밖에 되지 않았기 때문에 정량적인 재현성 및 정성적인 개연성을 확보하기 힘들었다.

따라서 탁월한 비정질 합금의 기계적 특성을 이용하기 위해서는 비정질 합금의 벌크화가 필수적이었고, 이를 위해서 몇몇 연구자들이 급냉이 아닌 서냉으로도 벌크 비정질 금속의 제조가 가능한 합금계의 개발에 주력하여 왔는데, 대표적으로 1992년에 A. Inoue 등⁽²⁾이 Mg-Cu-Y 벌크 비정질 합금의 제조에 성공하였고, 1993년에는 W. L. Johnson 등⁽¹⁾이 Zr-Ti-Ni-Cu계에 Be를 첨가하여 1.2K/s 정도의 냉각 속도만으로도 벌크 비정질 합금을 제조할 수 있는 합금계를 개발하여 세계의 주목을 받고 있으며, 특히 Zr계의 경우 최근까지도 높은 열적 안정성을 갖는 다양한 합금계가 개발되고 있다.⁽³⁻⁴⁾

이와 같이 벌크화가 가능한 합금계의 개발로 인해 우수한 물성을 갖는 비정질 합금의 구조 및 기능성 재료로의 다양한 응용이 가능하게 되었고, 이를 위해서는 얻어진 벌크 비정질 합금의 재가공은 필수적이다. 비정질 합금이 유리 천이 온도 부근에서 큰 점성 특성을 바탕으로 높은 성형성을 가지는 점에 주목하여,⁽⁵⁻⁶⁾ 본 연구에서는 높은 비정질 형성능을 가지는 벌크 비정질 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{-Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{2.5}$ 합금의 압축 시험을 통해 유리 천이 온도 근방에서의 소성 변형 현상을 확인하고, 초기 변형을 속도와 온도 조건이 기계적 성질과 변형 거동에 미치는 영향을 확인하였다. 또한 압축 이전과 압축 이후의 시편의 열분석을 통해 압축 변형 이후 시편의 열적 안정성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 합금은 두께가 3mm인 판상의 벌크 비정질 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{2.5}$ 합금으로, 미국의 Liquidmetal Technologies에서 제조한 것이며, 상온에서 1.9GPa의 항복 강도와 2% 정도의 탄성 변형을 갖는 등 매우 우수한 기계적 물성을 갖는 것으로 이미 보고된 바 있다.⁽⁷⁾ 이 모합금의 비정질상은 XRD와 DSC를 이용하여 확인하였다.

모합금의 방전 가공 후 습식 연마를 통해 최종 치수가 $3\times 3\times 6\text{mm}^3$ 인 압축 시편을 제작하였고, 합금계의 기계적 성질 및 변형 거동은 Instron 형 시험기를 통해 확인하였다. 시험 온도가 기계적 성질 및 변형 거동에 미치는 영향을 조사하기 위해 고정된 변형률 속도 조건에서

351, 371, 401, 431 및 461°C의 각기 다른 온도에서 압축 시험을 행하였다. 마찬가지로 변형률 속도가 기계적 성질 및 변형 거동의 변화에 미치는 영향을 조사하기 위해 같은 온도 조건에서 $2\times 10^{-4}\text{s}^{-1}\sim 2\times 10^{-2}\text{s}^{-1}$ 범위 내의 각기 다른 변형률 속도로 압축 시험을 행하였다. 모든 압축 시험은 시험 온도까지 승온 후 30분 유지 후 시작하였고, 시험 조건에 따른 각 시편의 편의상의 명칭은 Table 1과 같이 정하였다. 또한 모든 시차 열분석 시험은 고정된 Ar 분위기 하에서 20K/min의 일정한 승온 속도로 행하였고, 열분석 곡선으로부터 유리 천이 온도 (T_g), 결정화 개시 온도(T_x), 과냉각 액체 영역($\Delta T_x=T_x-T_g$) 등의 정보를 확인하였다.

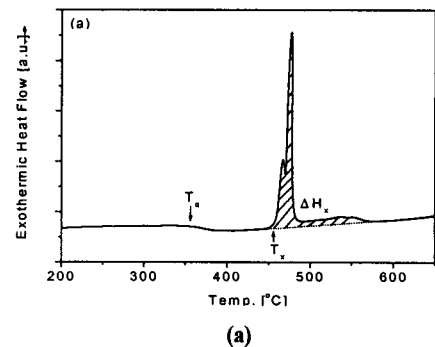
Table 1 Designation of the specimens with various experimental conditions used in this study

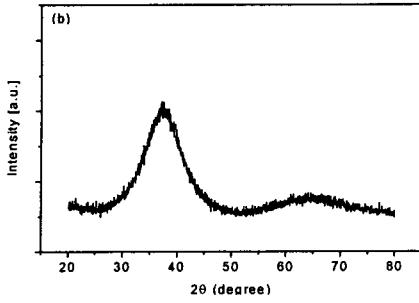
T(°C) e(s ⁻¹)	below T _g	supercooled liquid range			above T _x
	351	371	401	431	461
2×10^{-4}	A351	A371	A401	A431	A461
5×10^{-4}	B351	B371	B401	B431	B461
2×10^{-3}	C351	C371	C401	C431	C461
2×10^{-2}	D351	D371	D401	D431	D461

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 압축 시험을 통한 기계적 성질 및 변형 거동

Fig. 1(a)와 Fig. 1(b)는 각각 벌크 비정질 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{2.5}$ 모합금의 DSC 곡선과 X-선 회절 도형으로, 모합금의 비정질 단상은 Fig. 1(a)의 뚜렷한 유리 천이 현상에 이은 결정화 발열 피크의 존재와 Fig. 1(b)의 전형적인 halo 피크로부터 확인할 수 있다. 물론 Fig. 1(b)의 X-선 회절 도형에서는 결정상의 존재를 나타내는 어떠한 다른 회절 피크도 나타나지 않았다.





(b)

Fig. 1 (a) DSC curve and (b) XRD pattern taken from fully amorphous $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy

Fig. 2(a)는 시험 온도를 $351^{\circ}C \sim 461^{\circ}C$ 사이에서 변화시켜 가면서 초기 변형률 속도 $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ 로 최대 35%까지 압축 시험한 결과이다. A351 및 A371은 stress overshoot, yield drop 및 steady state flow를 거치는 압축 변형 거동을 보이나, A371의 경우 A351에 비해 소성 변형에 필요한 유동 응력이 절반 이하로 급격히 감소하는 현상을 보였다. 이는 Zr계 벌크 비정질 합금을 $3 \times 10^{-4} s^{-1}$ 이하의 느린 초기 변형률 조건으로 T_g 근방에서 압축 시험할 때, 소성 변형에 필요한 유동 응력이 온도에 매우 민감하게 변한다는 기존의 연구 결과와 일치한다.⁽⁶⁾ 이와는 달리, 과냉 액상 영역의 중간 온도에 해당하는 $401^{\circ}C$ 이상의 시험 온도에서는 steady state flow 현상만 존재하는 현상을 확인할 수 있다. 특히 A401의 경우 아주 작은 하중으로도 쉽게 변형이 진행되는데, 이는 $401^{\circ}C$, $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ 의 시험 조건에서 점성 유동 현상이 가장 쉽게 일어나는 것으로 해석할 수 있다. A461의 경우 상당히 높은 유동 응력을 변형 전반에 걸쳐 보여주고 있는데, 이는 T_x 이상의 시험 온도에서 상당한 결정화를 수반하기 때문이다.

Fig. 2(b)는 시험 온도를 $351^{\circ}C \sim 461^{\circ}C$ 사이에서 변화시켜 가면서 초기 변형률 속도 $2 \times 10^{-2} s^{-1}$ 로 최대 35%까지 압축 시험한 결과이다. D351, D371, D461은 모두 소성 변형 없이 최대 응력에 도달한 후 바로 파괴 현상을 보이나, D401과 D431은 stress overshoot, yield drop 및 steady state flow를 거치는 압축 변형 거동을 보였다. 이는 초기 변형률 속도가 $10^{-2} s^{-1}$ order로 빠른 경우 과냉 액상 영역의 중간 부근에 해당하는 온도 조건에서만 상당한 소성 변형 거동을 겪을 수 있다는 사실을 의미한다. 또한 Fig. 2(a)의 A401, A431의 응력-변형을 곡선과 Fig. 2(b)의 D401, D431의 응력-변형을 곡선을 비교해 보면, 과냉 액상 영역의 중간 부근에 해당하는 온도

조건에서도 초기 변형률 속도가 빨라지면서 소성 변형을 위해 필요한 유동 응력이 매우 높아지는 현상을 확인하였다.

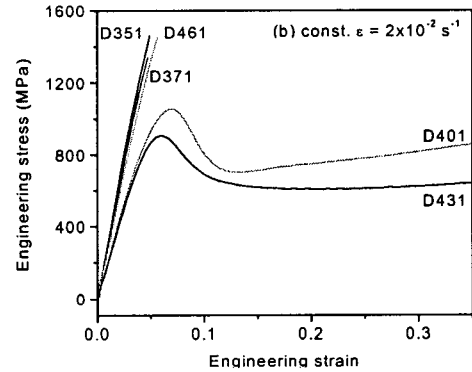
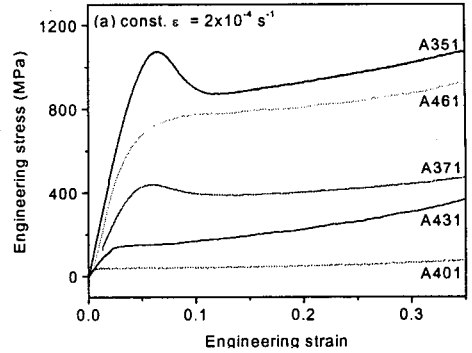


Fig. 2 The nominal compressive stress-strain curves obtained at various temperatures at the initial strain rate of (a) $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ and (b) $2 \times 10^{-2} s^{-1}$

Fig. 3(a)는 $351^{\circ}C$ 에서 각기 다른 초기 변형률 속도 조건으로 압축 시험한 공칭 응력 - 공칭 변형을 곡선들로, 초기 변형률 속도가 $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ 인 A351의 경우 파괴 없이 소성 변형을 겪으나 초기 변형률 속도가 $5 \times 10^{-4} s^{-1}$ 보다 빠른 B351, C351, D351의 경우는 소성 변형 없이 최대 응력에서 파괴가 일어나는 현상을 확인할 수 있다. Fig. 3(b)는 $371^{\circ}C$ 에서 각기 다른 초기 변형률 속도 조건으로 압축 시험한 공칭 응력 - 공칭 변형을 곡선들로, A371과 B371은 stress overshoot, yield drop 및 steady state flow를 거치는 비슷한 변형 거동을 보이나, 초기 변형률 속도가 $2 \times 10^{-3} s^{-1}$ 보다 빠른 C371, D371의 경우 소성 변형 없이 최대 응력에서 파괴가 일어났다. 반면에 과냉 액상 영역의 중간 지점에 해당하는 $401^{\circ}C$, $431^{\circ}C$ 에서는 $2 \times 10^{-4} s^{-1} \sim 2 \times 10^{-2} s^{-1}$ 범위의 초기 변형률 속도 조건에서 파괴 없이 35%의 압축 변형이 진행되는 현상을

Fig. 3(c) 및 Fig. 3(d)에서 확인할 수 있다. 401°C에서 압축 시험한 경우 초기 변형을 속도가 $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 보다 빠른 B401, C401, D401의 경우 전형적인 stress overshoot 현상을 보이며, 초기 변형을 속도가 빠를수록 stress overshoot 현상이 더욱 두드러지게 나타남과 동시에 최대 응력 또한 증가하는 현상을 Fig. 3(c)로부터 확인할 수 있다. 반면 시험 온도가 431°C일 때는 $2 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 의 빠른 초기 변형을 속도 조건에서만 stress overshoot 현상을 보이고, 이보다 초기 변형을 속도가 낮은 A431, B431, C431의 경우 거의 유사한 변형 거동을 보임을 Fig. 3(d)로부터 확인할 수 있다.

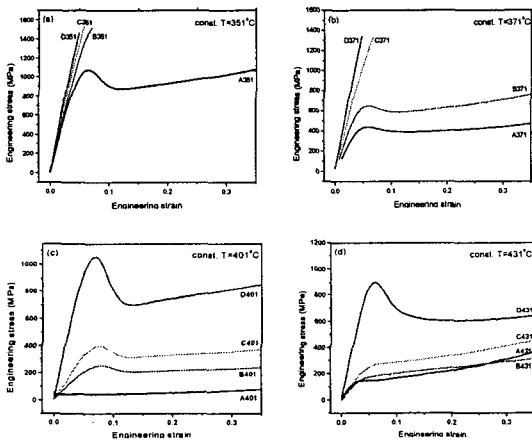


Fig. 3 The nominal stress-strain curves under the various initial strain rates at (a) 351°C, (b) 371°C, (c) 401°C and (d) 431°C

3.2 압축 이후 시편의 열분석 결과

압축 이전의 모합금은 비정질 단상 합금이나, 결정화 온도 근방의 온도에서 대기 중에 장시간 노출된 상태로 기계적인 변형을 겪게 되면 어느 정도 결정화가 진행되어 구조 변화를 수반하게 된다. 시험 온도를 351°C~461°C 사이에서 변화시켜 가면서 초기 변형을 속도 $2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 및 $2 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 로 최대 35%까지 압축 시험한 시편의 DSC 곡선으로부터 얻은 T_g , T_x , ΔT_x 등의 열적 성질의 변화를 Table 2에 정리하였다. 여기서 ΔH_x 는 결정화에 필요한 총 결정화 엔탈피로, 결정화 개시 온도로부터 결정화가 끝나는 온도까지의 총 발열 피크의 면적을 구함으로써 알 수 있는데, 비정질 단상 모합금의 ΔH_x 값은 30.0 cal/g으로, Fig. 1(a)의 빗금친 영역의 면적으로부터 측정할 수 있고, 나머지 시편들의 ΔH_x 값도 각 발열 피크의 면적을 측정하는 방법으로부터 확인하였다.

Table 2 Change in T_g , T_x , ΔT_x , ΔH_x , and V_f after compression with various test conditions

	T_g (°C)	$T_{x, onset}$ (°C)	ΔT_x	ΔH_x (cal/g)	% crystallization, V_f	
As received	355	456	101	30.0	-	
AXXX	A351	355	456	101	29.5	1.7
	A371	357	436	79	29.1	3.0
	A401	359	423	64	24.4	18.7
	A431	-	438	-	11.8	60.7
	A461	-	478	-	1.9	93.7
DXXX	D351	355	456	101	29.4	2.0
	D371	357	434	77	29.6	1.3
	D401	360	427	67	26.2	12.7
	D431	360	418	58	22.0	26.7
	D461	-	474	-	4.4	85.3

또한 % crystallization(이하 V_f)이란 고온 압축에 의해 생성된 결정상의 분율을 의미하고, 압축 이후 시편들의 ΔH_x 값을 비정질 단상 모합금의 ΔH_x 값과 비교하여 다음과 같은 관계식으로부터 구할 수 있다.

$$V_f = \frac{\Delta H_{x1} - \Delta H_{x2}}{\Delta H_{x1}} \times 100 (\%)$$

여기서 ΔH_{x1} 은 비정질 단상 모합금의 총 결정화 엔탈피를, ΔH_{x2} 는 압축 이후 각 시편의 총 결정화 엔탈피를 의미한다. 첫 번째 결정화 발열 피크가 시작되는 온도를 각 시편의 결정화 개시 온도(T_x)로 보면, 시험 온도가 T_g 보다 낮은 A351의 경우 V_f 가 1.7%로 매우 낮고, T_g , T_x 는 모합금과 같은 값을 보인다. 반면에 시험 온도가 T_g 보다 약간 높은 A371의 경우는 T_x 가 436°C로 첫 번째 결정화가 20K 낮은 온도에서 시작되었다. A431과 A461의 경우는 유리 천이 현상 자체가 나타나지 않았으며, V_f 도 각각 60.7 및 93.7%로 오히려 시편에서 결정상이 차지하는 분율이 비정질상이 차지하는 분율보다 높았다. DXXX의 경우도 시험 온도가 높을수록 T_g 가 증가하고, V_f 가 증가하는 현상은 AXXX의 경우와 비슷하였다. 특이한 점으로는 A431과 D431의 ΔH_x 의 차이가 매우 크다는 점을 들 수 있다. 두 시편의 경우 변형 거동도 비슷하고 승온 후 유지 시간 또한 30분으로 같았으나, 초기 변형을 속도의 차이로 인해 A431은 431°C에서 30분 이상 더 노출되어야 압축이 끝나는 반면 D431은 20초의 추가 노출로 압축이 끝나게 된다는 점이 다르므로, 이러한 노출 시간의 차이가 A431과 D431의 결정화 거동에 큰 차이를 야기하는 것으로 보인다. 또한 시험온도가 T_x 이상인 A461과 D461 공히 결정화 개시 온도가 470°C 이상으로 과냉 액상 영역에서의 온도가 증가함에 따라 결정화 온도가 감소하는 경향을 따르지 않는데, 이는 모합금의 결정화 개시 온도인 456°C 이상에서 장시간 노출되어 첫 번째 발열 피크가 의미하는 결정화가 거의 다 진행되어 이에 의한 DSC 곡선에서의 발열 피크가 없어지기 때문이다.

4. 결 론

참 고 문 헌

(1) $2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 의 느린 초기 변형을 속도로 압축 시험한 결과, $351^\circ\text{C} \sim 461^\circ\text{C}$ 의 시험 온도 범위에서 공히 소성 변형 현상을 관찰할 수 있었다. 반면 $2 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 의 빠른 초기 변형을 속도로 압축 시험한 결과, 351°C , 371°C , 461°C 에서는 소성 변형 없이 최대 응력에서 파괴가 발생하나, 401°C , 431°C 에서는 전형적인 stress overshoot, steady-state flow를 포함하는 소성 변형을 관찰할 수 있었다. 전반적으로 변형 거동 및 기계적 성질은 온도에 민감하게 변화하였다.

(2) 351°C 에서 압축 시험한 결과, $2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 의 느린 초기 변형을 속도에서만 소성 변형이 관찰되었다. 반면 401°C , 431°C 에서는 $2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1} \sim 2 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 범위에 걸쳐 소성 변형을 관찰할 수 있고, 초기 변형을 속도가 증가할수록 변형에 필요한 응력이 높아지는 경향을 확인하였다. 온도 조건과 마찬가지로, 변형 거동 및 기계적 성질은 초기 변형을 속도에도 비교적 민감하게 변화하였다.

(3) 압축 이후 시편의 DSC 분석 결과, 과냉 액상 영역 안의 온도 구간에서는 시험 온도가 높을수록 결정화 개시 온도가 낮아지고 유리 천이 온도는 증가하여 과냉 각 액체 영역이 감소하게 되어, 열적 안정성이 저하되는 현상을 확인하였다. 반면에 461°C 에서 압축 시험한 시편의 열분석 결과 결정화 개시 온도가 470°C 이상이었으며, 이는 T_x 이상의 온도에서의 고온 압축을 통해 첫 번째 결정화가 이미 진행되어 첫 번째 발열 피크가 사라지기 때문으로 유추할 수 있다.

후 기

본 연구는 한국과학재단(KOSEF)의 목적 기초(98-0300-01-01-3) 연구비 지원에 의해 이루어진 바 이에 감사드립니다. 또한 시편을 제공해 주신 Liquidmetal Technologies에도 감사드립니다.

- (1) A. Peker and W. L. Johnson, 1993, "A highly processable metallic glass: $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ ", Appl. Phys. Lett., Vol 63, p. 2342
- (2) A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama and T. Masumoto, 1992, "Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method" : Materials Transactions JIM, Vol. 32, p. 609
- (3) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, 1995, "Preparation of bulky amorphous Zr-Al-Co-Ni-Cu alloys by copper mold casting and their thermal and mechanical properties", Materials Transactions JIM, Vol. 36, p. 391
- (4) X. H. Lin, W. L. Johnson and W. K. Rhim, 1997, "Effect of oxygen impurity on crystallization of an undercooled bulk glass forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al alloy", Materials Transactions JIM, Vol. 38, p. 473
- (5) Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue and T. Masumoto, 1998, "Workability of the supercooled liquid in the $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ bulk metallic glass", Acta Mater., Vol. 46, p. 253
- (6) A. Reger-Leonhard, M. Heilmaier and J. Eckert, 2000, "Newtonian flow of $\text{Zr}_{75}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ bulk metallic glassy alloys", Scripta Mater., Vol. 43, pp. 459
- (7) H. A. Bruck, T. Christman, A. J. Rosakis and W. L. Johnson, 1994, "Quasi-static constitutive behavior of $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ bulk amorphous alloys", Scripta Metall., Vol. 30, p. 429