

Zr 계 벌크 비정질 합금의 과냉 액상 영역에서의 점성 유동 현상 연구

이광석* · 하태권** · 장영원*

A Study on Viscous Flow of the Zr-based Bulk Metallic Glass in an Undercooled Liquid State

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

Abstract

In this present study, mechanical properties of the Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic glass are characterized by compression test over a wide range of temperatures and strain rates. Three different types of deformation behavior have been identified as a result, viz., Newtonian viscous flow, non-Newtonian flow and brittle fracture without plastic deformation. A transition state theory is applicable for the flow stress - strain rate curve that contains the transition from Newtonian to non-Newtonian flow. Based on the relationship between viscosity and strain rate within undercooled liquid state, we can easily obtain the experimental deformation map and suggest the boundaries among different deformation behavior of this alloy.

Key Words : Bulk Metallic Glass, Viscous Flow, Transition State Theory

1. 서론

기능성 소재 개발 요구와 나노 복합 재료 연구에 동시에 유용하게 적용할 수 있는 벌크 비정질 합금의 최근 개발 경향은 열적 특성과 더불어 기계적 물성을 더욱 우수하게 확보하는 방향에 집중되어 있는데, Zr-계 벌크 비정질 합금의 경우 높은 인장 강도 및 인성과 더불어 우수한 열적 안정성 및 주조 특성을 이용하여 고부가가치 산업에 응용되고 있다. 분위기 제어 주조나 다이캐스팅 등의 공정을 통한 near-net shape 로의 제조가 가능하다는 것이 비정질 합금 제조상의 장점이기는 하나, 대량 생산 공정에서의 비용 절감을 고려하면 비정질 특성을 유지하는 성형 조건을 도출

하는 것이 효과적이다. 일반적으로 대부분의 비정질 금속은 상온에서 국부적인 전단 변형에 의한 취성 파괴를 보이나, 과냉 액상 영역으로 온도가 증가하면서 상당한 비탄성 변형을 포함하는 균일 변형을 따르게 되어 이 영역에서의 우수한 점성 유동 특성을 이용하여 높은 변형 속도로도 소성 변형이 가능한 것으로 보고되고 있다^{(1), (2)}. 즉 비정질 합금의 변형 모드는 온도 의존성을 갖는 특성이 있으며, 온도의 증가에 따라 불균일 변형에서 균일 변형으로, 혹은 non-Newtonian 유동에서 Newtonian 점성 유동으로 변화하는 경향을 보이는 것으로 정리할 수 있다⁽³⁾. 이와 같은 비정질 재료의 온도 변화에 따른 변형 특성 차이와 더불어, 상온 영역에서의 금속 재료의 준정적 변형 특성

* 포항공과대학교 항공재료연구소

** 강릉대학교 금속재료공학과

이 응력 - 변형을 관계로 주로 기술되는데 반해 고온 영역에서의 변형 특성은 온도와 더불어 변형률 속도에 크게 의존하는 현상학적 특성까지 고려하여^{(4), (5)}, 과냉 액상 영역에서의 비정질 합금의 변형 거동 해석에 접근하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 여러 분야에서 가장 많은 연구가 진행되고 있는 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (Vitrelloy 1) 벌크 비정질 합금의 변형 거동 및 기계적 특성에 온도 및 변형률 속도가 미치는 영향을 일련의 압축 시험을 통하여 확인하고, 얻어진 데이터를 바탕으로 고온 변형 모드 변화의 경계를 확립하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 재료는 미국 Caltech 의 W. L. Johnson group 에서 처음으로 개발된 화학조성이 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 인 벌크 비정질 합금으로, 통상적으로 Vitrelloy 1 로 명명하고 있다. 모재는 미국의 Liquidmetal Technologies 에서 제조한 두께 3 mm, 폭과 너비가 8 mm ~ 11 mm 가량인 판재 형태의 시편으로 얻어졌으며, 이 모합금의 비정질 단상 형성 여부는 X-선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 시험 및 시차열분석기(Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 이용한 열분석 시험을 통해 확인하였다. 판상 모재의 방전 가공 후 습식 연마를 통해 단면적이 3 mm × 3 mm, 높이가 6 mm 인 직육면체 형상의 압축 시편을 얻어냈고, 초기 변형률 속도가 변형 거동 및 기계적 성질에 미치는 영향을 확인하기 위해 screw-driven 타입의 Instron (model No. 1361)형 시험기를 이용하여, 3×10^{-5} /s ~ 10^0 /s 의 준정적 변형 조건 범위에 해당하는 초기 변형률 속도 범위에서 단축 압축 시험을 행하였다. 또한 열분석 시험으로부터 얻은 유리 천이 온도($T_g=355$ °C)와 결정화 개시 온도($T_{x,onset}=456$ °C)를 참고하여, 전체 과냉 액상 영역과 $T_{x,onset}$ 을 약간 넘는 온도인 355 °C ~ 460 °C 의 온도 범위에서 15 °C 간격으로 압축 시험을 행하였다. 고온에서의 긴 노출 시간의 영향을 최소화하기 위해 급속 가열이 가능한 할로젠 히터를 실험실적으로 제작하여 시험기에 부착하였다. 시험 온도까지 도달하는데 1 분 남짓의 시간이 걸리는 정도의 승온 속도로 가열하여, 시험 온도에서 3 분간 안정화한 후에 압축 시험을 행하였다.

3. 실험 결과

그림 1(a), (b)는 각각 370 °C, 400 °C 의 온도에서 다양한 초기 변형률 속도 값을 갖는 압축 시험을 통해 얻어진 진응력 - 진변형률 그래프들로, 각 곡선이 겹쳐 보여지는 것을 피하기 위해 변형률 속도의 감소에 따라 0.005 의 진변형률 값만큼 평행이동을 하였다. 그림 1(a)를 보면, 370 °C에서의 변형 거동은 3×10^{-5} /s 의 느린 초기 변형률 속도에서는 stress overshoot 현상 없이 거의 완벽한 선형 점탄성 변형 거동을 보이는데 반하여, 초기 변형률 속도가 증가하면서 두드러진 stress overshoot 가 나타나는 현상을 확인할 수 있는데, 이로부터 변형 거동이 비선형 점탄성 변형으로 천이하는 것을 확인하였고, stress overshoot 가 나타나는 초기 변형률 조건에서 overshoot 의 크기는 초기 변형률 속도에 비례하는 현상을 확인할 수 있다. 또한 초기 변형률 속도가 1×10^{-2} /s 까지 빨라지면 stress overshoot 에 이은 정상 상태의 유동을 겪기 전에 전단 변형이 주도하는 취성 파괴가 일어나게 되는데, 파괴까지는 거의 선형의 응력 - 변형률 관계를 갖게 되어 microplasticity 가 거의 존재하지 않았다. 이러한 변형 양상은 과냉 액상 영역 내에서는 비교적 낮은 온도 범위인 400 °C까지 계속되나, 과냉 액상 영역 내의 높은 온도 범위인 415 °C 이상에서는 준정적 변형 조건을 만족하는 초기 변형률 속도 범위의 한계인 최대 1×10^0 /s 의 초기 변형률 속도에서도 취성 파괴를 관찰할 수 없었다.

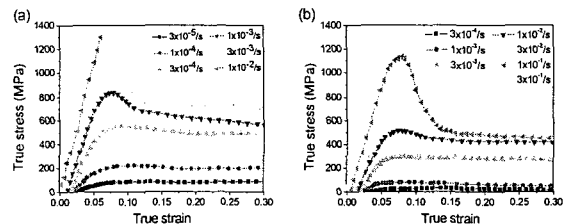


Fig. 1. Uniaxial true stress-strain curves with various strain rates at the isothermal temperatures of (a) 370 °C and (b) 400 °C.

그림 2(a)는 일련의 압축 시험을 통해 얻어진 정상 상태의 유동 응력(steady-state flow stress, σ_f)의 초기 변형률 속도에 따른 변화를 $\log \dot{\epsilon} - \log \sigma_f$ plot 으로 보인 그래프로, 거의 대부분의 온도에서 유동

응력이 거의 변하지 않는 높은 초기 변형률 속도 영역과 유동 응력이 급격하게 변하는 낮은 초기 변형률 속도 영역을 명확하게 구분할 수 있다. 그림 2(b)는 $T\text{-log}\sigma_f$ plot 으로, 과냉 액상 영역의 중간 온도 범위에서는 온도 증가에 따라 유동 응력이 현저하게 감소하나, 과냉 액상 영역의 고온 범위인 430 °C 이상의 온도 범위에서는 온도 증가에 따른 유동 응력 값이 거의 일정한 값으로 수렴하는 현상을 보였다.

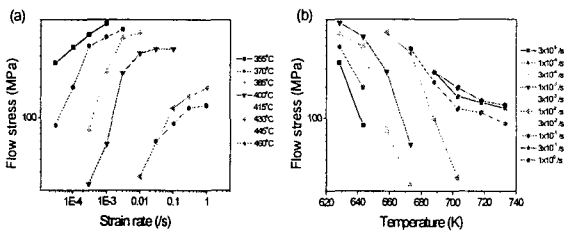


Fig. 2. The change of flow stress (a) at various test temperature as a function of initial strain rate and (b) at various initial strain rates as a function of temperature

4. 고찰

그림 3의 실험 데이터들은 $\log\sigma_f - \log\dot{\epsilon}$ plot 으로, 응력 지수(stress exponent, $n=\Delta\log\sigma_f/\Delta\log\dot{\epsilon}$) 값을 구하는 데 유용하다. 낮은 응력 범위에서는 n 값이 1에 비교적 가까우나, 높은 응력 범위에서는 n 값이 5 이상으로 증가하는 것을 알 수 있는데, 다른 Zr 계 비정질 합금에서도 유사한 현상을 보이는 것으로 보고된 바 있다⁽⁶⁾. Taub 등에 의해 제시된 바 있는 유동 응력의 transition state 이론을 적용하면⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾, 변형률 속도와 유동 응력은 다음과 같은 관계식으로 표현할 수 있다.

$$e = e_0 \sinh \frac{\sigma_f \Omega_f}{Mk_b T} \quad \dots(1)$$

γ_0 는 local strain, Ω_f 는 shear site의 부피이고, 단축 시험에서 $M=\sqrt{3}$ 이다. 각 온도에 따라 식 (1)을 따라 fitting을 하면 e_0 와 $\gamma_0\Omega_f$ 값을 각각 얻을 수 있다. 그림 4의 실선은 식 (1)에 따른 370 °C와 430 °C의 fitting 곡선으로, 높은 응력 - 변형률 속도 영역에서는 비교적 잘 일치하나, 낮은 응력 - 변형률 속도 영역에서는 식 (1)과 같은 관계를 따

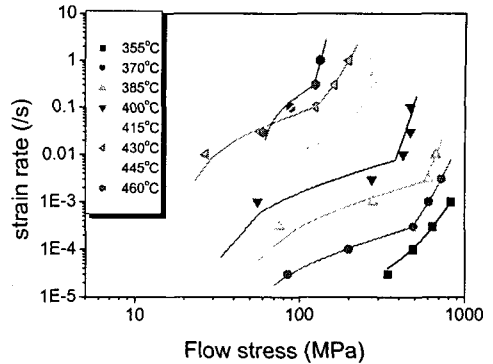


Fig. 3. Flow stress - strain rate relationship of Vitreloy 1 alloy at various temperatures

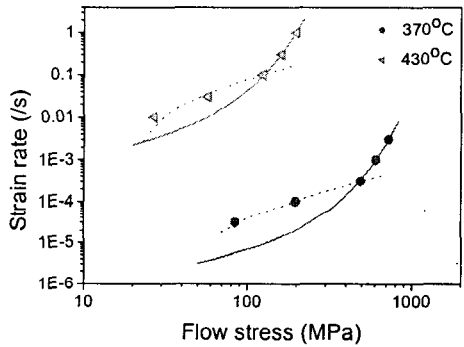


Fig. 4. Flow stress - strain rate relationship of Vitreloy 1 alloy at 370 °C and 430 °C

르지 않음을 알 수 있다. 따라서 fitting 결과와 실제 실험 데이터가 일치하지 않는 영역에서는 다른 변형 이론을 적용해야 한다. 단축 변형의 경우 뉴토니안 점성 유동 영역에서는 유동 응력과 변형률 속도의 관계를 다음과 같은 점성도식으로 나타낼 수 있다.

$$\eta = \frac{\sigma_f}{3e} \quad \dots(2)$$

그림 4의 점선은 transition state 이론에 의한 fitting 결과와 실제 실험 데이터가 일치하지 않는 영역을 각각 따로 분리하여 유동 응력 - 변형률 속도 데이터를 식 (2)에 따라 선형 fitting 한 후 $\log\sigma_f - \log\dot{\epsilon}$ plot 상에 나타낸 것으로, 실험 data와 매우 잘 일치함을 알 수 있고, 따라서 transition state 이론에 의한 fitting 결과와 실제 실험 데이터가 일치하지 않는 영역이 바로 Newtonian 점성 유동을 따르는 영역으로 판단할 수 있으며, 이 영역에서는 일정한 점성도 값을 유지하며 이 값을

Newtonian 점성도 η_N 으로 볼 수 있다. 온도별로 변형 거동이 다른 영역에 대해 식 (1) 및 식 (2)를 따르는 fitting 을 수행하여 그림 3 의 실선으로 도시하였다. 단, 유리 천이 온도에 해당하는 355 °C 에서는 식 (2)에 의한 fitting 만으로 실제 데이터와 비교적 잘 일치하였다.

점성 유동이 지배하는 균일 변형 영역과 전단 변형에 의한 취성 파괴가 주도하는 불균일 변형 영역을 응력 - 온도 관계를 통해 구분하여 실험적인 변형 지도(deformation map)를 얻어내는 시도는 이미 보고된 바 있으나^{(3), (10)}, 균일 변형이 Newtonian 점성 유동을 따르는지 여부조차 상이한 보고가 이루어지고 있어,⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾ 전체적인 변형 거동을 아우르는 실험적인 변형 지도 작성에 어려움이 있었다. 그러나 본 연구에서 수행한 일련의 분석 과정을 통해 과냉 액상 영역에서 비정질 합금계의 변형 거동을 크게 3 가지로 구분할 수 있음을 확인할 수 있으며, 이를 바탕으로 실험적인 변형 지도를 작성할 수 있다. 그림 5 는 온도 - 변형률 속도 변화에 따른 본 합금계의 실험적 변형 지도로, 실선은 Newtonian 점성 유동과 non-Newtonian 유동의 경계이고, dash 선은 균일 변형과 취성 파괴를 의미하는 불균일 변형의 경계이다.

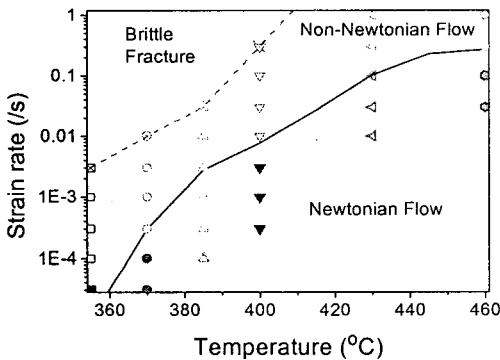


Fig. 5 Empirical deformation map for Vitrelov 1

그래프상의 각 데이터 점들은 본 실험에서 실제 수행한 온도 - 변형률 속도 조건을 의미하는데, 도형의 내부가 채워진 경우는 stress overshoot 가 발견되지 않았음을, 도형 내부가 채워지지 않은 경우는 가시적인 stress overshoot 가 실제로 발생하였음을, 도형 내부가 채워지지 않고 × 표시된 경우는 점성 유동에 의한 소성 변형 없이 취성

파괴되었음을 각각 의미한다. Newtonian 유동 영역과 non-Newtonian 유동 영역의 fitting 에 의한 영역과 실제 실험 데이터를 통해 overshoot stress 현상의 존재 여부로 쉽게 구분되는 영역이 한두 점들을 제외하고는 비교적 잘 일치하는 현상을 확인할 수 있고, 따라서 균일 변형 영역에서 Newtonian 점성 유동을 따르는지 여부는 실제 실험에서 stress overshoot 현상을 보이는지의 여부만으로도 예측할 수 있다고 판단된다.

5. 결론

(1) Zr 계 벌크 비정질 합금의 과냉 액상 영역에서의 압축시험 결과, 온도 및 변형률 속도 변화에 따라 Newtonian 점성 유동, non-Newtonian 유동 및 취성 파괴의 3 가지 서로 다른 변형 거동이 나타나는 현상을 확인하였다.

(2) 유동 응력 - 변형률 속도 관계 그래프에 transition state 이론과 선형 점탄성 변형거동에서의 점성도식을 동시에 적용하여, 변형 거동의 천이 경계를 도시한 실험적인 변형지도를 작성하였고, 이를 통해 적절한 성형 조건을 판단할 수 있다.

참고 문헌

- (1) A. Inoue and Y. Saotome, 1993, *Metals* **3**, pp. 51.
- (2) A. Inoue, Y. Kawamura, T. Shibata and K. Sasamori, 1996, *Mater. Trans. JIM* **37**, pp. 1337.
- (3) F. Spaepen, 1977, *Acta Metall.* **25**, pp. 407.
- (4) J. Holloman, 1947, *Trans. AIME* **171**, pp. 355.
- (5) F. Garofalo, 1963, *TMS-AIME* **227**, pp. 252.
- (6) A. Reger-Leonhard, M. Heilmaier and J. Eckert, 2000, *Scripta Mater.* **43**, pp. 459.
- (7) A. I. Taub, 1980, *Acta Metall.* **28**, pp. 633.
- (8) A. I. Taub and F. E. Luborsky, 1981, *Acta Metall.* **29**, pp. 1939.
- (9) A. S. Argon, 1979, *Acta Metall.* **27**, pp. 49.
- (10) H. Kimura and T. Masumoto, 1983, in "*Amorphous Metallic Alloys*" (edited by F. Luborsky; Butterworths, London), pp. 216.
- (11) T. G. Nieh, T. Mukai, C. T. Liu and J. Wadsworth, 1999, *Scripta Mater.* **40**, pp. 1021.
- (12) Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue and T. Masumoto, 1998, *Scripta Mater.* **39**, pp. 301.
- (13) A. Inoue, Y. H. Kim and T. Masumoto, 1992, *Materials Transactions JIM* **33**, pp. 487.