고온에서 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 벌크 유리금속의 변형거동

정영진† ·김기현*·오상엽**·신형섭***

Deformation Behavior of a $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ Bulk Metallic Glass at High Temperatures

Young-Jin Jeong† Ki-Hyun Kim*, Sang-Yeob Oh** and Hyung-Seop Shin***

Key Words: Zr-based Bulk metallic glass(Zr-기 벌크 유리상금속), Superplasticity(초소성), Strain rate(변형률 속도), Flow stress(유동응력), Supercooled liquid region(과냉각액상역), Nano crystallization(나노 결정화)

Abstract

The deformation behavior of a $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glass under tensile loading at different range of strain rates and temperatures between 680 K and 740 K were investigated. The variation in the deformation behavior of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glass which resulted from the crystallization induced during testing was reported. The $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glass has showed either homogeneous or inhomogeneous deformation depending on test condition. It exhibited a maximum elongation of about 560 % at the condition of 407℃ $\times 10^{-4}$/s. The flow behavior exhibited three different types and the flow stress became lower at higher temperatures and lower strain rates. The increase of the time elapsed during heating resulted in the partial crystallization of bulk metallic glass phase and eventually strain hardening and brittle fracture.

1. 서 론

종래의 아몰퍼스 금속(amorphous metal)에서는 냉각 속도의 영향으로 인해 벌크 형태의 소재를 얻을 수 없었고, melting spinning 법을 이용한 ~10^6 K/s의 높은 냉각 속도에서 ~10μm 두께의 얇은 리본 시험편만을 얻을 수 있었다(1). 그로인해 아몰퍼스 금속의 응용분야는 가공성, 제작성으로 인해 제한되어져 왔다.

최근 다수의 다원계 합금계의 개발로 인해, 100 K/s보다 낮은 냉각 속도에서도 유리상 형성이 가능하게 되었고, melt casting과 water quenching(1)을 이용한 벌크 형태의 소재 제작이 가능하게 되었다.

유리상 금속은 상온에서 변형할 때, 자유체적(free volume)의 연결과 합체에 따른 전단띠(shear bands)가 발생하고, 이 전단띠의 전파로 인해 급작스런 파괴를 나타내는 비균일 변형(inhomogeneous deformation)을 보이는 것이 특징이다. 그러나 온도의 증가와 더불어 이러한 비균일 변형은 균일 변형(homogeneous deformation)으로 변하며, 유리상 전이온도 이상의 온도에서 초소성과 같은 현저한 소성을 나타낸다. 특히 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 합금과 Zr-Al-Ni-Cu 합금의 벌크 유리상 금속은 높은 강도와 높은 탄성 변형률한도와 같은 특성을 나타내며, 과냉각 액상 영역에서 양호한 가공성을 가진다고 알려져 있다(3). 이러한 과냉각 액체 상태에서의 변형거동은 기계적, 열적 조건의 조합에 의존하며, 적절한 조합을 통해 낮은 유동응력과 우수한 연신률의 초소성과 같은 변형거동을

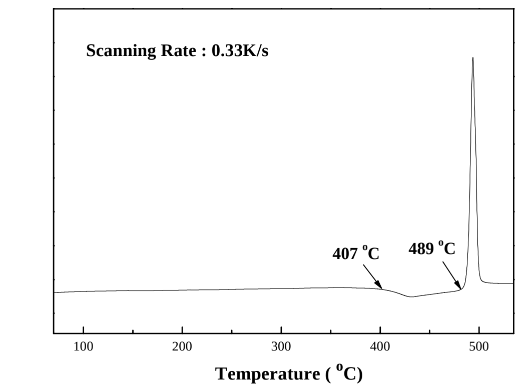
† 회원, 안동대학교 대학원 기계공학부
E-mail : yjin1949@hanmail.net
TEL : (054)820-5675 FAX : (054)820-5495
* 학생회원, 안동대학교 대학원 기계공학부
** 회원, 가톨릭상지대학 자동차계열
*** 회원, 안동대학교 기계공학부

얻을 수 있었다.

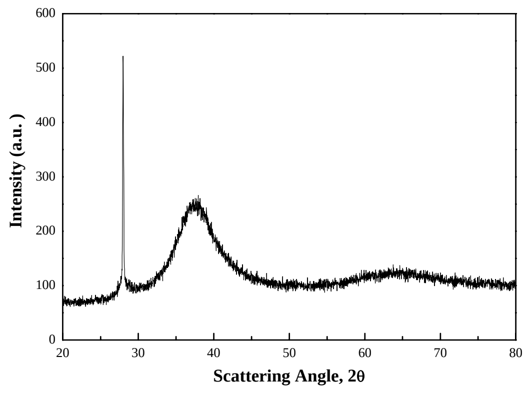
과냉각 액상영역에서 우수한 유리상 형성능력을 갖는 새로운 유리상 합금인 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 벌크 비정질 합금은 과냉각 액상영역내의 낮은 온도와 느린 변형률속도에서 큰 변형거동을 나타내지만, 온도의 증가와 낮은 변형률속도에서는 장시간 유지시는 나노결정화의 영향으로 인해 취성거동을 나타내게 되는데, 본 연구에서는 이러한 결정화가 고온에서 변형거동에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 벌크 비정질 합금은 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$의 조성으로 Ar분위기에서 수냉 동몰드(copper mold) 주조법으로 직경 4 mm, 길이 50 mm의 봉 형상으로 제작되었다. 이 합금의 열



(a)



(b)

Fig. 1 (a) DSC curve obtained at a scanning rate of 0.33 K/s, (b) X-ray diffraction pattern of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glass.

특성은 차분 주사 열량계(differential scanning calorimetry: DSC)로 측정하였다. 주사속도 0.33K/s에서 DSC분석의 결과를 Fig. 1 (a)에 나타내었다. Fig. 1 (a)에 나타난 유리전이 온도(T_g)와 결정화 온도(T_x), Peak 온도는 각각 407 ℃, 489 ℃ 그리고 494 ℃이다. 결정화에 따른 발열량은 35.8 J/g이고, 과냉각 액상 영역($\triangle T_x = T_x - T_g$)은 81 K이다.

또한 X-선 회절법을 사용하여 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 합금의 비정질 상태를 확인하였고, 그 결과를 Fig. 1 (b)에 나타내었다. 그 결과 주조상태에서 시험에 사용한 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 합금의 회절패턴에는 어떤 결정질상에 해당하는 뚜렷한 Bragg 피크가 없는 전형적인 비정질 X-선 회절 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 합금의 변형거동을 조사하기 위해 주조봉으로 부터, 폭 1.4 mm, 두께 1.2 mm, 게이지부 길이 6 mm의 시험편으로 가공하였다. 과냉각 액상영역에서 인장시험의 온도는 407 ℃, 427 ℃, 467 ℃ 그리고 467 ℃에서, 그리고 5×10^{-4}/s, 2×10^{-3}/s, 2×10^{-2}/s와 3×10^{-2}/s 이상의 초기 변형률속도에서, 만능재료시험기(Instron type 8516, Loadcell: 5kN)를 사용하여 실시하였다. 이때 균일한 시험 온도를 얻기 위하여, 3-Zone 가열방식의 원통형 전기노를 사용하였다. Fig. 2는 전기노를 장착한 상태에서 시험편과 시험치구의 장착 광경을 보여준다. 상부 치구에는 유니버셜 조인트를 넣어서 하중축 불일치(misalignment)에 따른 영향을 배제하였다. 시험편의 온도 측정은 K-타입 열전대를 시험편에 부착하여, 그 전기적 신호를 LabVIEW와 DAQ 보드(PCI 6024, SCI-TC02)를 사

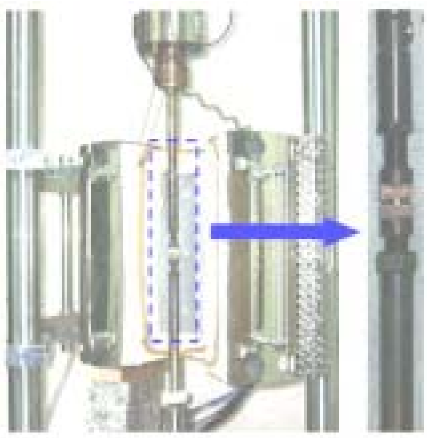


Fig. 2 View of testing apparatus equipped with electronic furnace for tensile testing of BAM specimen at elevated temperatures.

용하여 계측하였다. 시험동안 시험편의 온도 변동은 ±1 ℃ 이내로 하였다.

시험편은 20 ℃/min의 일정한 가열속도로 가열한 후, 설정온도에 도달하면 3분 동안 안정화시킨 후 시험을 개시하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 합금의 인장시험 결과 얻어진 응력-변형률 선도를 Fig. 3에 나타내었다. 상온에서는 탄성적 변형후 파단을 나타내었다. 이때 파단 강도는 약 1.8 GPa 로, 일반적인 Zr-기 유리금속의 경우와 유사한 값을 나타내었다(4). 시험온도 407 ℃에서는, 변형률속도가 낮을수록 유동응력은 감소하였다. 한편 과냉각 액상 영역의 높은 온도영역인 467 ℃에서는 모든 변형률속도에서 시험편이 취성 파괴를 나타내었다. 본 연구의 시험범위에서 얻어진 가장 높은 인장 연신률은 560 %로, 낮은 온도 영역인 407 ℃의 낮은 변형률속도 5×10^{-4}/s에서 얻어졌다. 각 시험온도에서 연신률 피크점은 낮은 온도(407 ℃)에서는 낮은 변형률속도에서 다소 높은 온도(427 ℃와 447 ℃)에서는 보다 높은 변형률속도에서 얻어졌다.

Table 1에 시험온도와 변형률속도에 따른 변형모드와 인장시험에서 얻어진 파단 연신률을 함께 나타내었다. 변형거동은 크게 유동응력이 피크에 달한 후 변형과 더불어 급격히 감소하거나(B), 항복 이후 피크없이 거의 일정하거나(C), 취성파괴

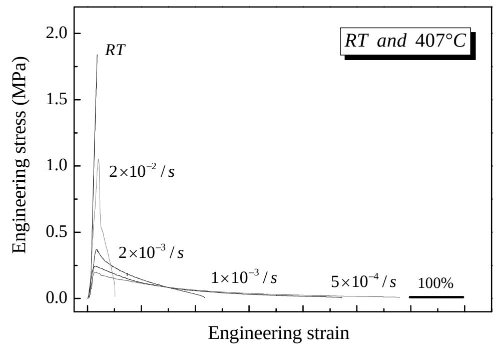
Table 1. Deformation behavior and elongation observed under various test conditions.

Strain rate	407℃	427℃	447℃	467℃
2×10^{-2}/s	B (36%)	B (237%)	B (292%)	A
2×10^{-3}/s	B (193%)	B (420%)	C (280%)	A
1×10^{-3}/s	B (440%)	C (540%)	-	A
5×10^{-4}/s	C (561%)	C (408%)	A (10%)	A

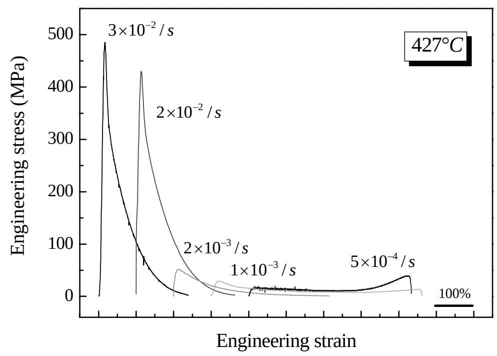
A : Brittle fracture without plastic deformation

B : Necking deformation including stress overshoot and yield drop

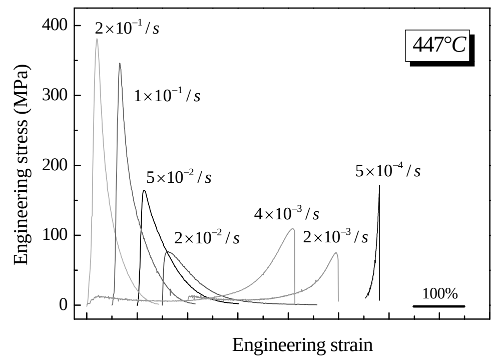
C : Homogeneous deformation without stress overshoot



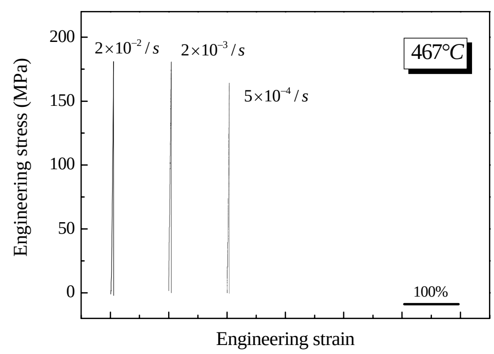
(a) RT and 407 ℃



(b) 427 ℃

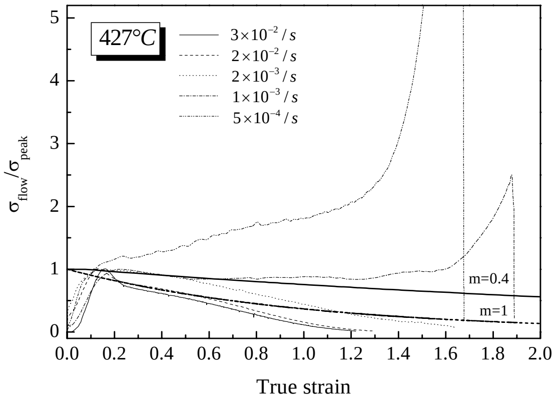


(c) 447 ℃

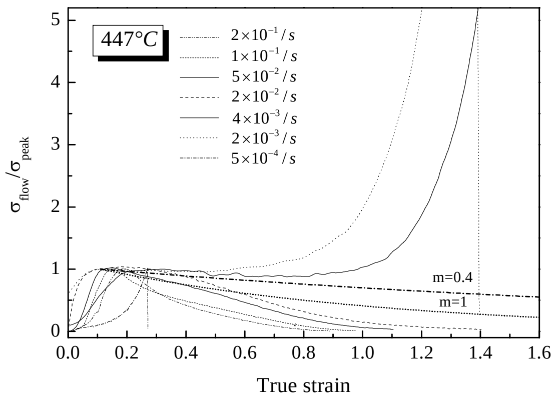


(d) 467 ℃

Fig. 3 Nominal tensile stress-strain curves obtained at various initial strain rates under different temperatures.



(a) 427 ℃



(b) 447 ℃

Fig. 4 Flow stress normalized by peak stress vs true strain for various strain rates.

하는 경우(A)의 3가지 형태로 나타났다.

한편 Fig. 3 (b) 427 ℃, (c) 447 ℃에서 2×10^{-3}/s 의 보다 높은 변형률속도에서 피크응력 이후 유동응력이 감소하는 유동거동을 나타내는데, 이는 일정한 램 속도로 인장하는 것에 따른 진변형률 속도(true strain rate)의 계속된 감소의 영향으로 발생하는 한다는 것이 알려져 있다[5]. 이때, 유동응력은 변형률 속도와 응력의 관계식인 $\sigma = k\dot{\varepsilon}^m$ 식에 의해 나타낼 수 있고, 변형률 속도의 증가와 더불어 유동응력이 증가한다. 여기서 σ는 유동응력, $\dot{\varepsilon}$는 변형률속도, m은 변형률 속도 민감 지수이다. 식 $\sigma = k\dot{\varepsilon}^m$을 진변형률 관계식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{\sigma_{flow}}{\sigma_{peak}} = \left(\frac{1}{e^{\varepsilon}}\right)^m \tag{1}$$

여기서 $\sigma_{flow}/\sigma_{peak}$는 피크응력에 대해 무차원화한 유동응력비로, 진변형률 ε과 m의 함수이며, 변형률 속도에 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 식 (1)에서 m=1 일 때의 값을 무차원화된 응력비-진변형률 선도와 함께 Fig. 4에 나타내었다. 첫째, m=1의 곡선과 무차원화된 응력비의 값이 잘 일치하는 경우는, 427 ℃에서는 3×10^{-2}/s, 2×10^{-2}/s의 높은 변형률 속도의 경우가 m=1의 곡선과 ε_{true}=0.6 까지 일치 하였다. 그리고 447 ℃에서는 변형률 속도 5×10^{-2}/s의 경우만이 약 ε_{true} =0.4 까지 근접함으로써, 이들 변형률 속도에서 응력감소는 일정한 램 속도에 의한 영향이라는 것을 알 수 있다. 또한 응력감소는 높은 m 값에서 크게 나타났다.

낮은 m값에 상응하는 초기 변형이 나타나는 경우로, Fig. 4 (a) 에서 2×10^{-3}/s, (b) 에서 2×10^{-2}/s 의 경우가 m=0.4에 대응하는 것을 볼 수 있다. 주목할 점은, 이 두 경우가 각각의 시험온도에서 상당히 높은 연신을 나타냈다는 것이다. Nieh 등은 결정상과 비정질 구조가 혼합된 합금은 m=0.4~0.5의 값을 갖는다는 것을 보고하였다[6].

어떤 비정질 합금의 초소성은 결정화가 이루어짐에 따라 m 값의 감소와 더불어 취성의 증가에 의해 감소한다. 그러나, 결정화에 따른 가공경화는 결정화로 인해 감소된 m 값의 영향을 보상함으로써 큰 연신율을 나타내게 되었다고 보고한 바 있다[5]. 따라서 본 연구에서, m=0.4에 해당하는 변형률속도의 경우가 각각의 온도에서 420 %와 292 %의 높은 연신율을 나타냄으로써, Nieh 등의 보고와 일치하는 경향을 확인할 수 있다.

Fig. 3 (b)와 (c)에서 응력의 오버슈팅없이 매우 낮은 유동응력(15 MPa)에서 균일 변형 후 변형의 종료 부근에서 경화가 발생한 427 ℃ - 5×10^{-4}/s와 447 ℃ - 2×10^{-3}/s 의 경우에서 시험시간은, 각각 142분과 25분으로써 상당히 오랜 시간동안 시험편이 고온에 노출되어 있었다는 것을 알 수 있다. $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 합금의 시간-온도-변태 곡선인 T-T-T 선도 (Time-Temperature-Transformation curve)[7]에 따르면, 427 ℃에서는 거의 결정화가 발생하지 않았고, 447 ℃에서 결정화 개시에 요구되는 시간은 약 26분, 467 ℃ 이상 온도에서는 약 3분 이내이다. 본 연구에서 시험편은 약 25분의 시험 온도까지 가열 시간, 3분의 안정화 시간, 그리고 설정 고온에서 인장시험 시간 동안 노출되어 있기 때문에, 이 경과시간 동안 시험편에는 상당한 결정화가 이루어졌고, 이로 인해 응력이 증가하는 경화가 발생한 것으로 생각된다. 447 ℃ - 4×10^{-3}/s의 경우, 시험 시간은 약 17분으로

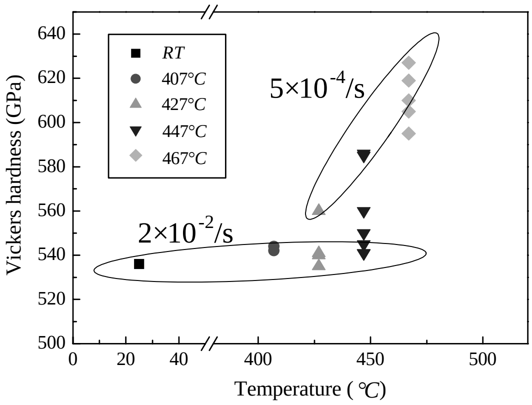
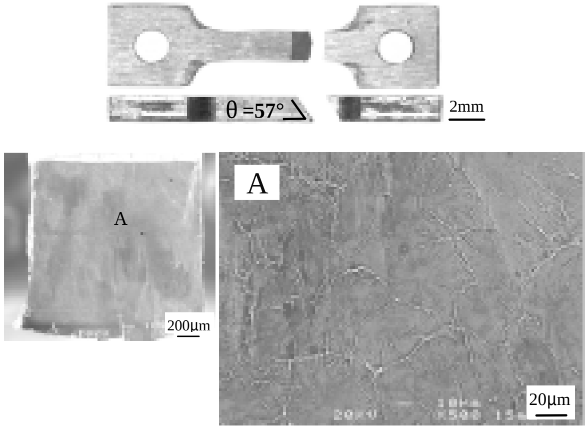


Fig. 5 Vickers hardness as function of tesiled specimen at various temperature.

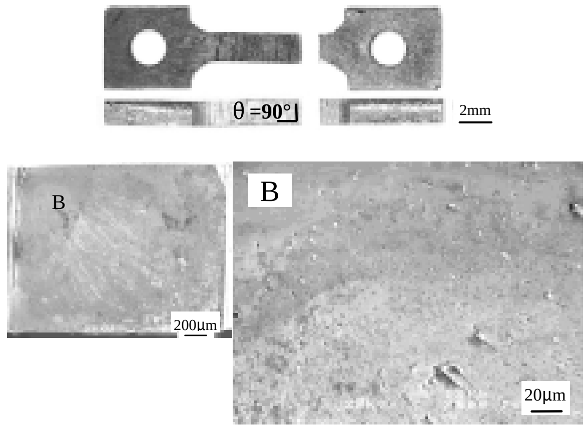
결정화 개시 요구 시간 보다 짧지만, 시험온도까지의 가열시간 때문에 경화가 발생하는 것으로 생각된다. 그러나 447 ℃의 4×10^{-3}/s와 2×10^{-3}/s의 경우, 경화의 개시는 두 변형률속도 모두 약 10분에서 발생하기 시작하지만, 보다 높은 변형률속도인 4×10^{-3}/s에서 경화로 인한 응력의 증가가 급격히 발생함으로써 변형률속도가 경화영역에도 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 또한 과냉각 액상영역의 개시 온도인 407 ℃에서는 최대 180분의 시험 시간을 갖음에도 불구하고 모든 변형률속도에서 경화가 발생하지 않음으로써 과냉각 액상영역의 개시부 또는 낮은 온도역에서는 가열 및 시험시간 동안 결정화가 전혀 발생하지 않았음을 알 수 있다.

467 ℃에서 시험한 시료는 T-T-T 선도에 따르면, 결정화 개시에 요구되는 시간이, 약 3분으로 매우 짧으므로, 목표온도까지 가열하는 동안 이미 결정화가 발달해, 그로인해 변형률속도에 관계없이 모두 취성 파괴하였다.

시험온도와 가열시간에 따른 결정화의 영향을 살펴보기 위해, 시험 종료 후 상온에서 미소 비커스 경도계를 사용한 경도 시험을 실시하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 상온과 407 ℃ (T_g)에서 경도는 536~543[8]로 거의 같은 값을 나타내고, 가지며, 427 ℃, 447 ℃와 467 ℃에서는 변형률속도에 따라서 차를 나타내, 각각 540~560, 545~585, 595~627로 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 각각의 시험온도에서도 변형률 속도가 낮을수록, 즉 가열시간이 길어질수록 경도값은 20~30 정도 증가하였다. 그 정도는 시험온도가 높을수록 변형률속도의 영향이 현저하게 나타났지만, 과냉각 액상 영역내의 낮은 온도인 427 ℃의 경우, 결정화의 영향이 크지 않으므로 상온과 유사한 경도값을 나타냈다. 높은 온도인 467 ℃에서는 가열시간 동안 이미 결정화가 일어나, 상온의 경우보다 55~80 정도 큰 경도값을 나타내었고, 그 값은 변형률속도에 크게 영향을 받지 않고, 유사한 높은 값을 나타냈다. 이 온도에서는 시험편의 가열 및 인장시험 시간 동안 시료에는 결정화가 일어났고, 시험시간의 증가에 따른 결정화의 진전을 경도 증가로 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 고온에서 가열된 합금이, 비정질 고체의 나노결정화에 의한 영향으로 인해 경도가 증가한다는 앞선 보고[9]와 일치하는 결과이다.



(a) at RT



(b) at 467℃

Fig. 6 Fracture tips of the sensile tested at (a) RT - 2×10^{-2}/s and (b) 467 ℃ - 5×10^{-4}/s.

Fig. 6은 (a) 상온과 (b) 467 ℃의 시험 온도에서 인장시험한 시험편의 파단양상과 파단면을 나타내는 사진이다. 유리금속의 인장축과 파단면 사이의 인장파단 각도는 약 50~65° 이며, (a) 상온 - 2×10^{-2}/s의 경우, 57° 로서 이전의 결과와 유

사한 값을 나타내었다[10]. 파단면은 베인 형태 (vein- like pattern)로 이루어져 있음을 관찰할 수 있다. (b) 467 ℃ - 5×10^{-4}/s의 경우, 인장축에 대하여 수직으로 파단이 발생하여 전형적인 취성파단의 양상을 보여주고 있다. 파단면에는 비정질 파면과는 달리 결정상의 발생으로 인해 딤플과 같은 구조가 없이 평평한 파면을 나타내는데 이는 BMG에서 발생한 취성 파단이 고온에서 장시간 시험에 따라서 상당히 결정화된 이후 발생했음을 나타낸다.

4. 결론

(1) $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$의 벌크 비정질 합금의 과냉각 액상영역에서 인장시험 결과 얻어진 변형의 양식을 세 가지로 나눌 수 있었고, 407 ℃의 5×10^{-4}/s의 시험편에서 560 %의 최대 연신률을 나타났다.

(2) 유동응력의 감소는 일정한 램 속도에 의한 진변형률속도 저하의 영향으로 발생하였다는 것을 변형률속도 민감지수 m값을 통해 알 수 있다. 이때 응력감소는 높은 m값에서 크게 나타났다.

(3) 과냉각 액상 영역내의 각 시험온도에서 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 합금은 결정화 개시 시간 이상 고온에 노출되면 결정화가 이루어져 경화가 발생하여 응력이 증가하였다. 고온에서 결정화 개시 시간 이상 노출되었을 경우, 상당한 결정화가 이루어 졌다는 것을 경도 측정과 파면 관찰을 통해 확인하였다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구사업 중 지방대우수연구자사업(Grant No. R05-2003-000-11614-0)의 지원으로 수행되었습니다. 또한 실험에 사용한 시료는 Tohoku Univ. IMR로부터 제공된 것으로, Prof. A. Inoue와 Dr. H. Kato에게 감사를 드린다.

참고문헌

(1) Inoue, A., 2000, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", Acta mater, Vol. 48, pp. 279-306.

(2) Lee, K. S., Ha, T. K., Ahn, S. H., Chang, Y. W., 2003, "High temperature deformation behavior of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 317, pp. 193-199.

(3) Kawamura, Y., Shibata, T., Inoue, A., Masumoto, T., 1997, "Workability of the supercooled liquid in the $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ bulk metallic glass", Acta Mater, Vol. 46, pp. 253-263.

(4) Xiao, Xueshan., Fang, S., Xia, L., Li, W., Hua, Q., Dong, Y., 2003, "Thermal and mechanical properties of $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$ bulk metallic glass", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 351, pp. 324-328.

(5) Kim, W. J., Ma, D. S., Jeong, H. G., 2003, "Superplastic flow in a $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ metallic glass crystallized during deformation in a supercooled liquid region", Scripta Materialia, Vol 49, pp. 1067-1073.

(6) Nieh, T. G., Wadsworth, J., Liu, C. T., Ohkubo, T. and Hirotsu, Y., 2001, "Plasticity and structural instability in a bulk metallic glass deformed in the supercooled liquid region", Acta master, Vol. 49, pp. 2887-2896.

(7) Liu, L., Wu, Z. F., Zhang, J., 2001, "Crystallization kinetics of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk amorphous alloy", Journal of Alloys and Compounds, Vol 339, pp. 90-95.

(8) Jana, s., Ramamurty, U., Chattopadhyay, K., Kawamura, Y., 2003, "Subsurface deformation during Vickers indentation of bulk metallic glasses", Materials science and Engineering, in press.

(9) Sergueeva, A. V., Mara, N., Mukherjee, A. K., 2003, "Mechanical response of Zr-based metallic glass", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol 317, pp. 167-175.

(10) Zhang, Z. F., Eckert, J., Schultz, L., 2003, "Difference in compressive and tensile fracture mechanism of $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$ bulk metallic glass", Acta Materialia, Vol 51, pp. 1167-1179.