

# Zr 계 비정질 복상 합금의 과냉 액상 영역에서의 유동 응력과 변형거동

전현준<sup>1</sup>, 이광석<sup>2</sup>, 장영원<sup>#</sup>

## Flow Stress and Deformation Behavior of Zr-based Bulk Metallic Glass Composite in Supercooled Liquid Region

H-J. Jun, K. S. Lee, Y. W. Chang

### Abstract

The composition and structure of dendrite phase within  $Zr_{76.11}Ti_{4.20}Cu_{4.51}Ni_{3.16}Be_{1.49}Nb_{10.53}$  bulk metallic glass (BMG) were confirmed by using an EPMA, XRD and TEM, respectively. The chief elements of dendrite phase were Zr-Ti-Nb and had a BCC structure. The thermal properties of this BMG have been then subsequently investigated by using a differential scanning calorimeter (DSC). The glass transition and crystallization onset temperatures were determined as 339.7° C and 375.8° C for this alloy, respectively. Mechanical properties have also been examined by conducting a series of uniaxial compression tests at various temperatures within supercooled liquid region under the strain rates between  $10^{-4}$  /s and  $3 \times 10^{-2}$  /s. The deformation behavior of BMG composite within supercooled liquid region is similar to one of Vit-1 exhibiting amorphous single phase alloy. The flow stresses of BMG composite, however, are entirely higher than those of Vit-1 because dendrite phases are interfere with moving of atoms.

**Key Words:** BMG composite, High temperature deformation, Mechanical properties, Dendrite

### 1. 서론

벌크 비정질 합금은 결정질 재료와는 달리 장범위 규칙도가 존재하지 않는 구조로 인해 이론 강도에 가까운 높은 강도와 상대적으로 낮은 Young's modulus 등의 기계적 성질을 갖기 때문에 구조용 재료에의 적용에 많은 관심을 받아왔다[1]. 하지만 상온에서 소성변형이 전단띠 내에서 국한적으로 발생되고 전단띠의 급격한 발생으로 인해 취성 파괴 변형 거동을 보임으로서 구조재료에의 적용에 한계를 보이고 있다[2]. 최근 벌크 비정질 합금에 결정상을 생성시켜 전단띠의 생성과 전파를 방해함으로써 상온에서의 소성을 증가시켜 앞서 언급한 단점

을 해결하기 위한 시도가 이루어지고 있다. 구체적인 방법으로 비정질 모상과는 다른 성질을 갖는 2차상을 존재하게 하는 방법[3], 열처리를 통해 재료 벌크 비정질 합금 내에 나노결정상을 생성시키는 방법[4], 주조 시 결정상을 석출시키는 방법[5], 그리고 연성상인 dendrite 상을 용융된 비정질 합금으로부터 생성시키는 방법[6] 등이 개발되었다. 이와 같은 연구에 의해 상온에서의 소성이 기존의 비정질 단상 합금에 비해 향상되었지만, 변형된 시편에는 다중 전단띠가 형성 되어 있어 실제 응용에는 제한이 따르고, 고온에 노출된 환경에서 부여된 응력으로 인하여 변형이 발생할 수 있기 때문에 고온에서의 기계적 성질에 관한 연구 또한 필수적으

1. 포항공과대학교 신소재공학과  
2. 포항공과대학교 항공재료센터  
# 포항공과대학교 신소재공학과,  
E-mail: ywchang@postech.ac.kr

로 수반되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 비정질 모상에 dendrite 상이 분포된 복합합금을 이용하여 과냉액상 영역에서의 변형거동 양상에 대해 살펴보고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 LM2A2는 Liquidmetal사에서 비정질 모상에 dendrite 상을 분포시켜 제작한 비정질 복합 합금으로서 조성은  $Zr_{76.11}Ti_{4.20}Cu_{4.51}Ni_{3.16}Be_{1.49}Nb_{10.53}$  와 같다. 시편의 구조는 POSTECH의 가속기 연구소에서 실시한 X-ray 회절 실험과 High Resolution TEM (HRTEM)을 이용한 실험을 통해 파악하였다. 두께가 2 mm 인 판상으로부터 Electrical Discharge Machine을 이용하여 단면적이  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ , 높이가 4 mm 인 직육면체 형상의 압축 시편을 제작하였다. 기계적 성질을 측정하기에 앞서 고온 실험에 필요한 thermal properties에 대한 정보를 얻기 위해 Ar 가스 분위기 하에서  $20^\circ \text{C/min}$ 의 승온 속도로 Differential Scanning Calorimetry 실험을 실시하였다. 그 뒤 과냉 액상 영역의 온도인  $345^\circ \text{C}$ ,  $365^\circ \text{C}$ , 그리고  $385^\circ \text{C}$ 의 온도에서 다양한 초기 변형률 속도를 가하여 단축 압축 실험을 실시하였다. 압축 실험에는 전자적으로 제어가 가능한 INSTRON 1361을 사용하였으며, 실험 온도까지 최대한 빠른 급속 가열이 가능하도록 Halogen furnace를 사용하였다.

## 3. 실험 결과

### 3.1 복합 합금의 구조 및 열적 성질

그림 1(a)는 LM2A2의 XRD 실험 결과를 나타낸다. 첫번째 피크 부분에서 볼 수 있듯이 비정질 모상에 의해 broad한 피크가 발생하였으며, bcc의 구조를 갖는 dendrite 상으로 인해 다양한 피크가 중첩되었다. HRTEM의 결과인 그림 1(b)에서 XRD 결과를 다시 한번 확인할 수 있었다. 모상의 diffraction pattern (DP)에서는 비정질에서 볼 수 있는 전형적인 ring pattern의 DP가 발생하였고, dendrite 상에서는 bcc 구조의 [100] zone에서 나타나는 spot들로 이뤄진 DP가 발생하였으며, 격자 상수는  $3.4 \text{ \AA}$  이었다.

DSC 실험을 통해 얻은 복합 합금의 발열 피크는 그림 2에서 볼 수 있다. 유리전이 온도 ( $T_g$ )는  $339.7^\circ \text{C}$ , 결정화 개시 온도 ( $T_{x, \text{onset}}$ )는  $375.8^\circ \text{C}$ 였

으며, 비정질 형성능의 척도 중 하나인 과냉 액상 영역( $\Delta T = T_{x, \text{onset}} - T_g$ )은  $36.1^\circ \text{C}$ 였다. 한 개 또는 두 개의 발열 피크가 발생하는 비정질 단상 합금의 피크와는 달리 다양한 발열 피크가 발생한 매우 복잡한 형상의 피크가 발생하였는데, 이것은 Zr계 비정질 합금의 구성 원소들에 대해 양의 혼합열을 갖는 특정한 원소들 (Ag, Pd, Au, Pt, Ir, Re, Zn, Mo, V, Nb, Ta, Cr) 중의 하나인 Nb가 첨가되어 결정화 모드가 변했기 때문인 것으로 알려져 있다[7].

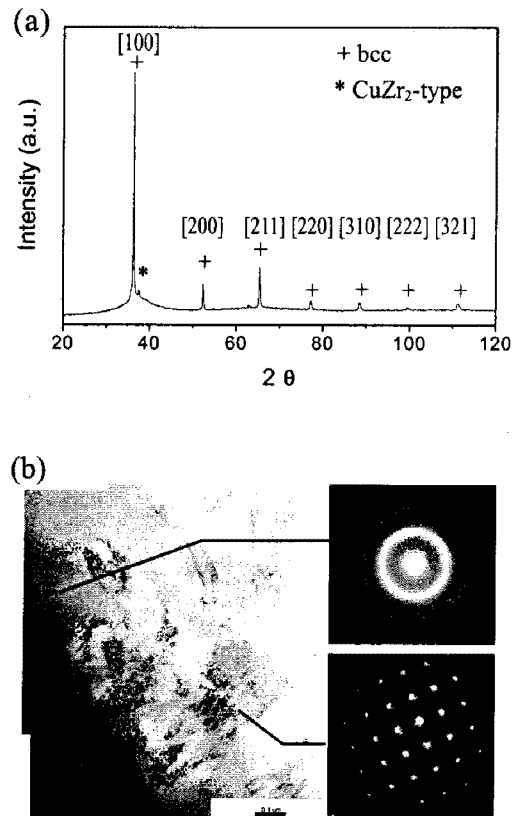


Fig. 1 (a) X-ray diffraction peak and (b) TEM images (BF and DP) of BMG composite

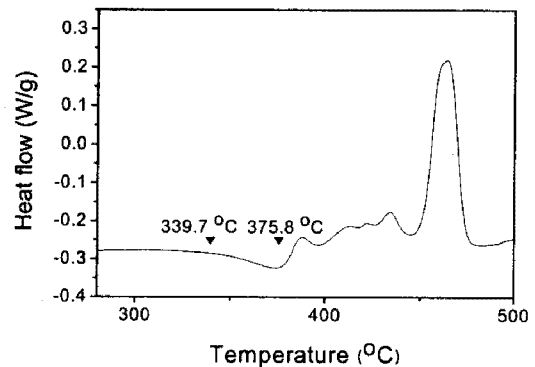


Fig. 2 Exothermic peak of BMG composite

### 3.2 복상 합금의 고온 변형 거동

DSC 실험 결과를 바탕으로 과냉 액상 영역의 온도인 345° C, 365° C, 그리고 385° C에서 다양한 초기 변형률 속도로 단일 압축 실험을 실시하였으며 그 결과를 그림 3(a)~(c)에 진응력-진변형률 그래프로 나타내었다.

비정질 합금의 변형 거동은 크게 시편 전부분에서 변형이 발생하는 균일 변형 거동과 전단면 내에서만 국부적으로 변형이 발생하다가 급격한 파괴가 진행되는 불균일 변형 거동으로 나눌 수 있다. 또한 stress overshoot의 발생 여부에 따라 뉴턴 점성 유동 과 non-Newtonian 점성 유동으로 나눌 수 있는데 그림 3을 통해 복상 합금에서도 위에서 언급한 모든 변형 거동이 발생 하였음을 알 수 있었다. 온도가 일정할 때 초기 변형률 속도가 감소함에 따라 불균일 변형 거동에서 균일 변형 거동으로 변화하였으며, 시험 온도 중 결정화 개시 온도에 가까운 385° C에서는  $3 \times 10^{-2}$  /s의 초기 변형률 속도에서 조차 파괴 되지 않고 변형이 발생하는 균일 변형 거동만 나타났다. 최대 응력값은 온도가 증가할수록 감소 하고 있었으며, 온도가 높고 변형률 속도가 매우 낮은  $10^{-4}$  /s에서는 응력이 매우 낮은 상태에서 stress overshoot가 발생하지 않고 변형이 발생하는 뉴턴 점성 유동이 나타났다.

전체적인 응력 곡선은 비정질 단상합금과 유사한 형태를 지니고 있으나 복상합금의 경우 단상합금에 비해 응력이 더 높은 것으로 나타났다. 그림 3(d)은 본 연구에 사용된 합금의 성분 중 Nb이 제거된 Vitreloy 1 (Vit-1)으로 알려진 비정질 단상합금의 과냉 액상 영역의 온도 중 400° C에서의 압축 변형 거동을 나타내는 진응력-진변형률 곡선이다[8]. 과냉 액상 영역에서 초기 변형률 속도 중  $3 \times 10^{-4}$  /s의 초기 변형률 속도에서 대략

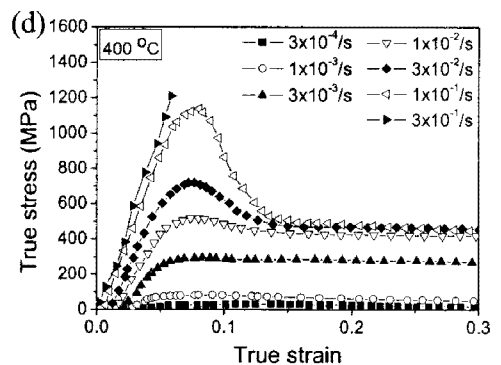
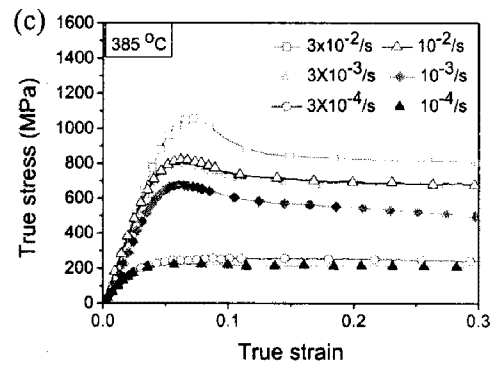
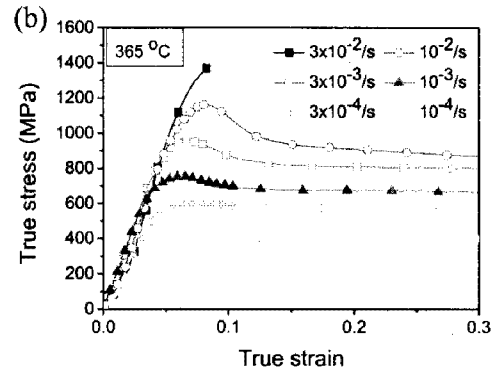
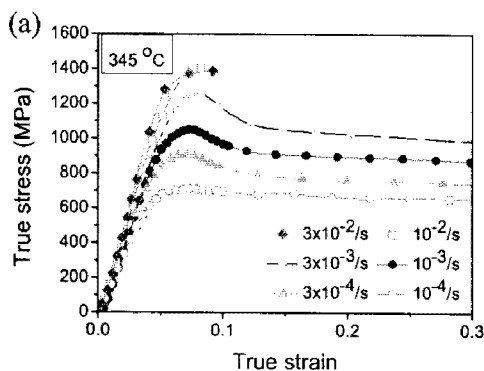


Fig. 3 Uniaxial true stress-strain curves for (a) ~ (c) Zr-based BMG composite and (d) Vit-1 with various strain rates at the isothermal temperatures

50MPa 이하의 매우 작은 유동응력을 보이는 단상합금에 비해 복상합금의 경우 더 느린  $10^{-4}$  /s의 초기 변형률 속도에서 조차 단상합금에 비해 상대적으로 큰 200 MPa 정도의 유동응력을 보이고 있다. 이러한 원인은 단상합금의 경우 과냉액상 영역으로 온도가 증가하게 되면 내부에 존재하는 free volume 이 증가하게 되어 원자가 작은 응력에도 다른 다른 곳으로 이동하기 쉽게 되며, 심지어

장시간 열에 노출될 경우 원자 이동으로 인해 decomposition 에 이은 나노 결정상의 생성까지 발생하게 된다. 하지만 복합합금의 경우 비정질 모상에는 높은 온도인 과냉액상 온도가 bcc 구조의 결정상인 dendrite 상의 기계적 성질에는 거의 영향을 미치지 못하는 낮은 온도이기 때문에, 수십  $\mu\text{m}$  이내로 균일하게 분포하고 있는 dendrite 상이 원자 이동을 방해하는 역할을 하여 유동 응력이 증가된 것이다.

#### 4. 결 론

비정질 모상에 연성상인 bcc 구조의 dendrite 상이 혼합된 비정질 복합합금의 과냉 액상 영역에서의 고온 변형 거동의 경우 단상 합금의 변형 거동과 큰 차이 없이, 균일 변형 거동과 불균일 변형 거동 그리고 뉴턴 점성 유동과 non-Newtonian 점성 유동이 모두 발생하였다. 하지만, 같은 초기 변형률 속도에서 전체적인 유동 응력은 단상 합금 보다는 복합 합금에서 더 높게 나타났으며, 이것은 과냉 액상 영역에서 일어나는 원자의 이동을 과냉 액상의 온도에 크게 영향을 받지 않는 dendrite 상이 방해하기 때문인 것으로 판단된다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 프로그램의 지원하에 이루어졌으며, 포항 방사광 가속기에서의 실험은 과학기술처와 포항공대의 지원을 받았으며 이에 감사드립니다. 또한 TEM 분석에 도움을 준 POSTECH 미세구조 및 나노분석 연구실의 양요셉군에게도 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] G. He, J. Eckert, and W. Löser, 2003, Stability, phase transformation and deformation behavior of Ti-base metallic glass and composites, *Acta Mater.*, Vol. 51, pp. 1621 ~ 1631.
- [2] G. He, J. Eckert, W. Löser, and L. Schultz, 2003, Novel Ti-base nanostructure-dendrite composite with enhanced plasticity, *Nature Mater.*, Vol. 2, pp. 33 ~ 37.
- [3] R. B. Dandliker, R. D. Conner, and W. L. Johnson, 1998, Melt infiltration casting of bulk metallic-glass matrix composites, *J. Mater. Res.*, Vol. 13, pp. 2896 ~ 2901.
- [4] Y. C. Kim, J. H. Na, J. M. Park, D. H. Kim, J. K. Lee, and W. T. Kim, 2003, Role of nanometer-scale quasicrystals in improving the mechanical behavior of Ti-based bulk metallic glasses, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, pp. 3093 ~ 3095.
- [5] M. Calin, J. Eckert, and L. Schultz, 2003, Improved mechanical behavior of Cu-Ti-based metallic glass by in situ formation of nanoscale precipitates, *Scrip. Mater.*, Vol. 48, pp. 653 ~ 658.
- [6] F. Szuecs, C. P. Kim, and W. L. Johnson, 2001, Mechanical properties of  $\text{Zr}_{56.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Nb}_{5.0}\text{Cu}_{6.9}\text{Ni}_{5.6}\text{Be}_{12.5}$  ductile phase reinforced bulk metallic glass composite, *Acta Mater.*, Vol. 49, pp. 1507 ~ 1513.
- [7] A. Inoue, and A. Takeuchi, 2004, Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys, *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 375-377, pp. 16 ~ 30.
- [8] K. S. Lee, and Y. W. Chang, 2005, Deformation Behavior of Zr-Based Bulk Metallic Glass in an Undercooled Liquid State under Compressive Loading, *Metal. Mater. Int.*, Vol. 11, pp. 53 ~ 57.