

## Cu<sub>55</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub>Pd<sub>5</sub> 비정질 합금의 기계적 거동

최원욱 · H. Gato\* · 김형섭 · 홍순익<sup>†</sup> · A Inoue\*

충남대학교 금속공학과  
\*동북대학교 금속공학화

## Mechanical Properties of a Cu<sub>55</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub>Pd<sub>5</sub> Bulk Amorphous Alloy

Won Wook Choi, H. Gato\*, Hyoung Seop Kim, Sun Ig Hong<sup>†</sup> and A Inoue\*

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764 Korea

\*Department of Metallurgical Engineering, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, aoba-Ku, Sendai 980-8577, Japan

(2005년 3월 28일 받음, 2005년 4월 20일 최종수정본 받음)

**Abstract** Room and high temperature deformation behaviors of Cu-Zr-Ti-Pd bulk metallic glasses produced by copper mold casting were investigated. The addition of Pd was shown to enhance the glass forming ability and thermal stability of Cu-Zr-Ti base bulk metallic glass. The compressive strength of Cu<sub>55</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub>Pd<sub>5</sub> bulk metallic glass was 2230 MPa with 1.8 plastic strain. The stress overshoot and yield drop phenomenon were observed below 487°C and a drastic decrease in the flow stress was observed at 487°C. The stress overshoot is thought to be associated with stress-induced structural relaxation.

**Keywords** Cu-Zr-Ti-Pd, Metallic glass, Glass-forming ability, Strength

### 1. 서 론

지난 10여 년간 La-Al-Ni<sup>1)</sup>, Zr-Al-Ni-Cu<sup>2)</sup>, Zr-Ti-Cu-Ni-Be<sup>3)</sup>, 그리고 Mg-Cu-Y<sup>4)</sup> 등의 높은 비정질 형성능을 갖는 다성분계의 합금들이 발견되었다. 이러한 비정질합금들은 높은 항복강도와 경도 그리고 파괴강도를 나타내며 피로와 부식에 대해 강한 내성을 보인다<sup>5-7)</sup>. 더욱이 Zr 계 비정질 합금 들은 골프채 등의 운동용구로 사용될 뿐만 아니라, 인공 무릎관절등의 생체재료로도 쓰이는 등 다양한 용도로 쓰일 전망이다<sup>8)</sup>. 이런 Zr계 비정질 합금들에 비해 Cu계 비정질 합금들은 더욱 높은 강도와 가격경쟁력을 갖추고 큰 비정질 형성능을 보이고 있어 최근에 많은 연구가 진행되고 있다.

1995년 Cu계 비정질합금으로 Cu<sub>47</sub>Zr<sub>11</sub>Ti<sub>34</sub>Ni<sub>8</sub>계가 발표되었고<sup>9)</sup> 1999년에는 Cu-Ti-Zr-Si-B<sup>10)</sup>와 Cu-Ti-Zr-Ni-Sn<sup>11)</sup>가 개발되었다. 이러한 합금들의 Cu 원소의 함유량은 40% 미만이었으나 최근 2년간 Cu의 함유량이 50%를 초과하는 Cu-Zr-Ti<sup>12)</sup>, Cu-Hf-Ti<sup>13)</sup> 등의 합금이 Inoue 등에 의해 발표되었다. Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> 비정질 합금은 원통형으로 직경 4mm까지 제조가 가능하며 2150 MPa의 압축 파괴강도를 보였다. 본 연구에서는 우수한 비정질형성능과 기계적 특성을 갖는 Cu-Zr-Ti 합금에 일부 Cu를

Pd로 치환한 Cu-Zr-Ti-Pd 비정질 합금의 유리화 온도(T<sub>g</sub>), 결정화 온도(T<sub>x</sub>) 및 ΔT<sub>x</sub> 등의 열적 성질을 조사하였고 비정질형성능과 기계적 특성에 대하여 조사하였다.

### 2. 실험 방법

본 연구에서는 고순도 Cu(99.99%), Zr(99.7%), Ti(99.5), Pd(99.9)를 사용하여 아르곤을 통하여 Cu<sub>55</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub>Pd<sub>5</sub>의 목표 조성을 갖는 모합금을 고순도 아르곤(99.999%) 분위기에서 용해하였고 모합금의 편석을 제거하기 위하여 5~6회 뒤집어 재용융하였다. 제조된 모합금을 적당한 크기로 절단한 후 멜트스피닝법을 이용하여 Ar 분위기에서 급속응고하였다. 급속응고 시 석영관에서 재용해한 후 약 42 m/s의 속도로 회전하고 있는 Cu 롤의 표면에 분사하여 두께가 약 20 μm, 폭이 약 1.0~1.5 mm 인 급속응고 리본 시편을 제조하였다. 그리고 비정질벌크합금은 injection casting법을 이용하여 높이가 50 mm, 폭이 2 mm인 봉상의 시편을 제조하였고 injection casting 시료를 석영관에 유도용해한 후 노즐을 통해 수냉되는 구리 금형에 충전시켜 응고시켰으며 모든 조업은 고순도 Ar 분위기 하에서 실시 하였다.

X선 회절분석실험을 위하여 CuKα1 선을 이용하여 연속주사 방법으로 2θ = 25°~80°의 구간에서 회절도형을 얻었다. 시편들의 안정성과 상의 변태거동, 유리화 온도

<sup>†</sup>E-Mail : sihong@cnu.ac.kr

(T<sub>g</sub>), 결정화 온도(T<sub>x</sub>), 그리고 용해온도(T<sub>m</sub>)를 규명하기 위하여 DSC(differential scanning calorimeter)를 이용하여, 시차열분석 실험을 저온에서는 0.67 K/s의 일정한 속도로, 고온에서는 1.67 K/s의 속도로 승온하여 실험하였다. 정확한 시차열분석 실험을 위하여 인듐을 용해하여 온도는 ±0.2 K, 열적손실은 ±0.1 J/g의 오차로 조정하였다. 또한 제조된 시편의 비정질상 생성유무는 X선 회절기와 시차열분석기, 그리고 투과전자현미경(TEM2010, JEOL) 을 이용하였으며 투과전자현미경용 시편준비는 이온연마법(ion milling)을 사용하였다.

상온에서의 압축실험을 위한 시편은 실험을 위해 특별히 제작된 지그로 시편을 고정하여 압축 면을 평평하게 연마 하였으며 매끄럽고 깨끗한 표면을 얻기 위하여 electrolytic polishing 처리를 하였다. 또한 시편과 접촉하는 grip의 끝 부분은 초경합금으로 제작하여 시편 외적인 변형에 대한 영향을 줄이고자 하였다. 과냉각 액상구역 내의 고온실험에서는 실험전 노를 예열 한 뒤 시편을 넣고 15분간 유지하여 노안의 온도를 안정화시킨 후 실험을 행하였다. 고온에서의 실험도중 노 안의 온도 편차는 ±1°C를 벗어나지 않았다. 압축강도는 MTS 압축시험기를 이용하여 각각의 변형률 속도에서 측정하였다. 압축시험 후 주사전자현미경(SEM)으로 시편의 파단면을 관찰하였다. 이후 모든 조성은 원자%(at%)로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 급속응고법으로 제조된 Cu<sub>55</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub>Pd<sub>5</sub> 합금의 (a)급속응고재 리본 및 (b)직경 2 mm인 벌크비정질 봉상 시료의 X-선회절 분석결과를 나타낸 것이다.

각각의 시편에서 2θ가 41° 부근에서 관찰되는 diffuse halo를 포함하여 비정질상 분석에서 나타나는 전형적인 pattern을 나타내고 있으며, 또한 결정상이 포함되어 있

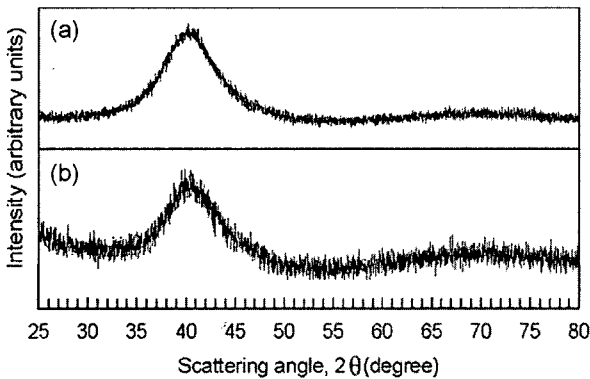


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the studied alloy : (a) ribbon sample and (b) bulk cylindrical sample in as-solidified state.

음을 암시하는 회절 피크는 관찰할 수 없었기 때문에 봉상시편은 비정질 단상임을 확인할 수 있었다.

Cu<sub>55</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub>Pd<sub>5</sub> 합금의 비정질 미세조직은 TEM을 사용하여 관찰하였다. Fig. 2는 결정화된 상 없이 완전한 비정질을 나타내고 있는데 Fig. 2(a)의 사진은 명시야상으로서 어떠한 상의 분리도 보이지 않으며 Fig. 2(b)의 사진은 동일한 영역에서의 제한시야 회절도형으로 완벽한 비정질에서 나타나는 diffuse halo 도형이 관찰 되었다. 따라서 기지 내에 어떠한 결정상도 포함하고 있지 않은 완벽한 벌크비정질상이 얻어졌음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 비정질 시편의 시차열분석 실험을 통하여 얻은 결과로서 유리화 온도(T<sub>g</sub>)와 결정화 온도(T<sub>x</sub>) 그리고 결정화가 수반되는 온도를 나타낸 그림이다. 리본상과 봉상 시편모두 결정화 개시 전에 명확한 유리전이현상을 나타내고 있다. 유리화온도(T<sub>g</sub>)는 730 K 정도 근처에서 나타났으며 결정화온도(T<sub>x</sub>)는 780 K 정도로 두 시편 모두 비슷한 온도에서 나타났음을 알 수가 있다. ΔT<sub>x</sub>(=T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>)는 50 K 정도의 과냉각액체 영역을 나타내었다. 이들 T<sub>g</sub>

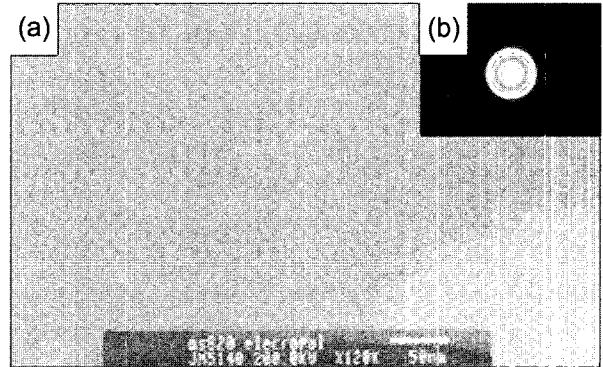


Fig 2. (a) DF-dark-field image of the sample perpared by electrolytical polishing (b). DP-SAED

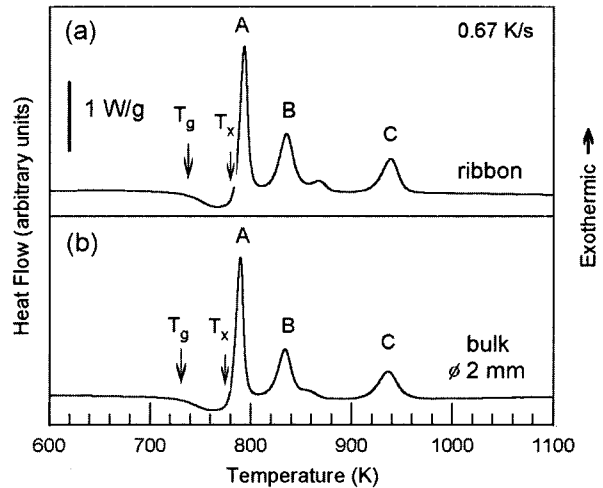
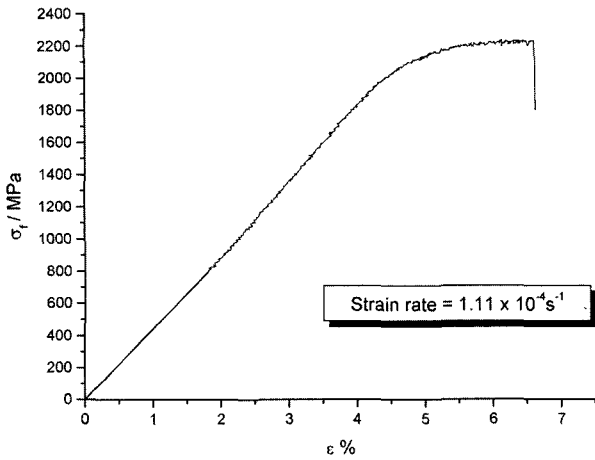


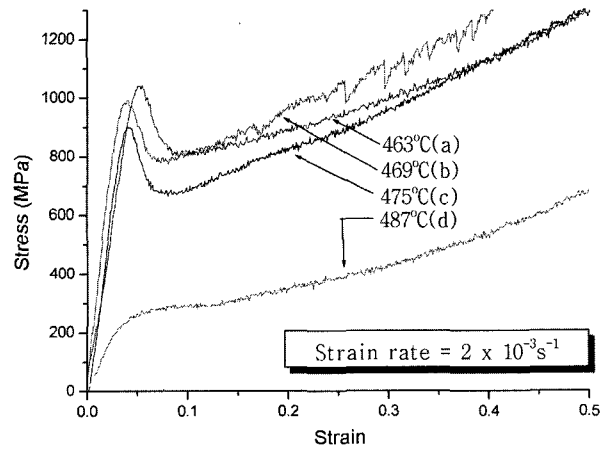
Fig. 3. DSC traces of the (a) ribbon and (b) bulk sample scanned at 0.67 K/s



**Fig. 4.** Compressive stress-strain curve at a room temperature of cast Cu<sub>55</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub>Pd<sub>5</sub> glassy rods with a diameter of 2 mm.

및 T<sub>x</sub> 값은 Cu-Zr-Ti 비정질 합금에 비해 Pd를 5at.% 첨가함으로써 각각 30 K 정도 높은 값을 갖고 ΔT<sub>x</sub> 구간 또한 37 K에서 50 K로 더 넓어지는 것을 알 수 있다<sup>1,2)</sup>. 또한 결정화 온도(T<sub>x</sub>)를 지나 A,B,C의 3개의 발열 peak 이 나타나는 것으로 보아 각각 3종류의 결정화가 일어나는 것을 알 수 있으며, 리본상 과 봉상 시편 모두 동일 온도에서 같은 발열 peak이 일어나는 것을 볼 수 있어 각각 부분적인 결정화가 발생하는 것을 짐작할 수 있다.

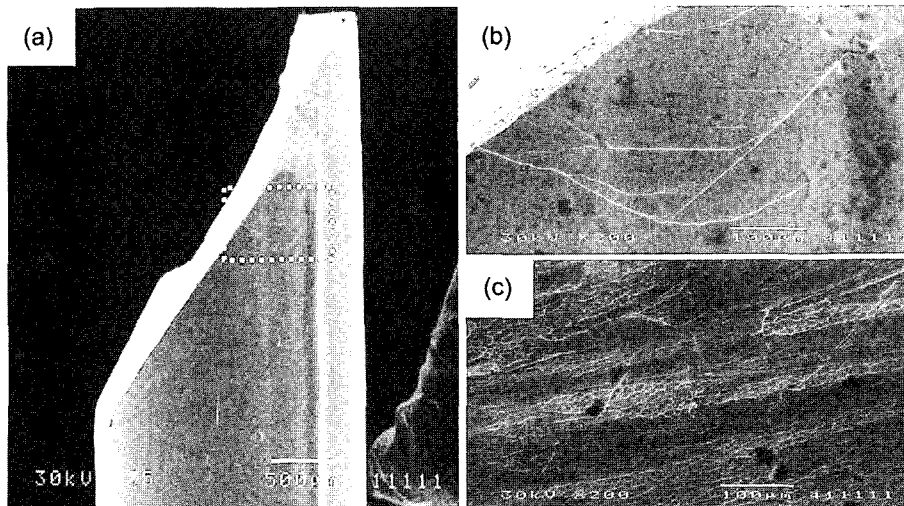
Fig. 4는 1.11×10<sup>-4</sup>/s의 변형률속도로 직경 2mm인 봉상Cu<sub>55</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub>Pd<sub>5</sub> 비정질 합금의 상온압축실험 결과를 보여주고 있다. 이 봉상의 시편은 1.8% 정도의 소성변형량을 보였으며 그 후 파괴되었다. 압축파괴강도는 2230 MPa로 Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> 합금의 2150 MPa에 비해 좀더 높은 강도를 보여 주었다. Fig. 5(b)는 파괴된 시편의 표면에



**Fig. 6.** Fig. 6 For a bulk Cu<sub>55</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub>Pd<sub>5</sub> metallic glass temperature effect at a strain rate of 2×10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup> on the cast Cu<sub>55</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub>Pd<sub>5</sub> glassy rods with a diameter of 2 mm.

나타난 crack을 관찰한 것이다. 내부에서부터 외부로 나타난 shear band를 보여주고 있는데 이 그림으로부터 비정질의 압축파괴 시 하나의 shear band를 생성하여 파괴가 일어나는 것이 아니라 여러 개의 shear band가 생성되어 파괴가 발생했음을 알 수 있다. 파괴된 시편의 파단각은 55°(Fig. 5(a))였고 파단면은 전체적으로 vein pattern을 나타내고 있는데 표면의 형태로부터 모든 영역이 비정질을 형성하고 있고 전단방향으로 vein pattern이 균일하게 방향성을 나타내고 있음을 관찰할 수 있었다.(Fig. 5(c)).

Fig. 6은 유리전이온도 (457°C)와 결정화온도 (507°C) 사이에서의 여러 온도 (463, 469, 475, 487°C)에서 일정한 초기 변형률속도 (2×10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) 조건의 압축실험에서 얻은 응력-변형률 결과이다. T<sub>g</sub>(457°C)보다 6°C 높은 463°C(a)에서 실험한 경우 최대항복응력은 1050 MPa 로 상온에서



**Fig. 5.** Fracture surface of the cast Cu<sub>55</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub>Pd<sub>5</sub> glassy rods subjected to fracture under compressive deformation mode.

의 응력 값보다 절반이상으로 낮아진 것을 확인할 수가 있다. 시편은 최대응력에 도달하여 Yield drop 현상을 보인 후 응력이 점차적으로 증가 하였다. 이보다 6°C 더 높은 온도인 469°C(b)에서는 463°C(a)에 비교하여 60 MPa 정도의 응력 값이 감소한 990 MPa의 응력 값을 나타내고 있으며 475°C(c)에서는 응력 값이 910 MPa로 온도상승에 비례하여 응력하락폭이 좁더 증가함을 보여줬다. 이보다 12°C 더 높은 온도인 487°C(d)에서 실험한 응력 값은 290 MPa 정도로 급격하게 낮아진 응력 값을 보였는데 이러한 현상은 과냉각 액체영역에서 비정질의 점성유동에 의한 것으로서 점성유동 현상은 과냉각 액체 영역(730-780 K)에서 관찰할 수 있는 현상으로 비정질에서 나타난다<sup>14-16</sup>). 점성유동은 과냉각 액체영역 내에서 온도가 증가 할수록 점차적으로 증가하는데 487°C(d)에서 관찰할 수 있는 바와 같이 응력이 급격히 하락되는 것을 알 수 있다. 487°C(d)의 경우를 제외한 낮은 온도의 과냉각 액체 영역에서는 stress overshoot, yield drop 후의 경화 현상을 관찰할 수 있다. 487°C(d)의 과냉각액체 영역의 중간온도에서는 stress over shoot 및 yield drop이 나타나지 않고 steady state flow와 이 후의 hardening이 관찰된다. 낮은 온도에서의 stress overshoot 와 yield drop은 유리전이온도 부근 및 그 이하에서 높은 변형속도의 BMG에서 나타나는 점성현상으로서, 가상응력모델을 이용한 이론적 변형해석으로도 재현된다.<sup>17,18)</sup>

초기의 변형현상 이후의 hardening은 이론강도에 근접한 나노 또는 초미세 결정립의 석출에 의하여 전체시편의 유효응력이 증가하는 현상이다. 점성이론적인 모델에서는 변형온도가 증가할 수록 (또는 변형속도가 감소할 수록), peak 응력이 감소하고 yield drop 현상이 덜 나타나게 되고 정상상태 변형에 이르게되는데, 이번 실험에서는 이러한 점성변형 거동과 결정화 거동에 겹쳐져서 나타나므로, 487°C(d)에서는 약간의 정상상태와 이후의 경화거동 만이 나타난다. 결정화가 미미한 초기 변형에서 나타나는 peak 응력은 온도가 증가할 수록 감소한다. 이후의 응력의 수준은 온도증가로 인한 응력감소 효과와 석출로 인한 응력증가 효과가 합으로 나타나게 되므로, 469°C(b)에서 유동응력이 가장 높고, 온도가 증가할수록 유동응력은 감소하는 경향을 나타낸다. 이 온도는 고정된 것은 아니고 변형속도 및 형상 등의 공정조건에 따라 변화한다. 즉, 변형속도가 증가할수록 변형에 필요한 소요시간이 감소할 것이고, 따라서 결정화 효과가 상대적으로 감소할 것이므로 최대응력이 나타나는 온도는 증가할 것으로 예상된다. 유동응력의 수준을 지배하는 변형온도 및 속도의 결정은 부품의 정형가공을 위한 중요한 과정으로서, 이를 위한 추후의 보다 정밀한 정량적인 연구가 필요하다.

## 4. 결 론

Cu 계 비정질 합금 중에서 우수한 비정질 형성능을 갖는 Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> 합금에서 제 4원소인 Pd로 Cu의 일부를 치환함으로써 과냉각액체 구역( $\Delta T_x$ )을 37 K에서 50 K로 증가시킬 수가 있었으며 Cu-mold를 이용한 금형주조에 의해 직경 2 mm의 봉상 시료가 비정질단상으로 제조되었고 경도는 650 Hv, 상온에서의 압축파괴강도는 2.23 GPa의 값을 나타내었다. 또한 과냉각액체 구역인 463°C에서는 상온의 절반이하인 1050 MPa를 나타내었고 점차적으로 온도가 증가할수록 비정질 합금의 과냉각 액체 구역 내에서 발생하는 점성유동현상에 의해 응력값의 하락폭이 점차적으로 커지는 것을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프런티어 연구개발사업에 의해 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater Trans JIM., **31**, 177 (1991).
2. T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto, Mater Trans JIM., **32**, 1005 (1991).
3. A. Peker and WL. Johnson, Appl Phys Lett., **63**, 2342 (1993).
4. SG. Kim, A. Inoue and T. Masumoto, Mater Trans JIM., **31**, 929 (1991).
5. HA. Bruck, AJ. Rosakis and WL. Johnson, J Mater Res., **11**, 503 (1996).
6. CG. Gilbert, RO. Ritchie and WL. Johnson, Appl Phys Lett., **71**, 476 (1997).
7. D. Conner, AJ. Rosakis and WL. Johnson, Scripta Metall Mater., **37**, 1373 (1997).
8. A. Inoue, Acta Mater., **48**, 277 (2000).
9. XH. Lin and WL. Johnson, J Appl Phys., **78**, 6514 (1995).
10. T. Zhang and A. Inoue, Mater Trans JIM., **40**, 301 (1999).
11. C. Li, J. Saida, M. Kiminami and A. Inoue, J Non-Cryst Solids., **261**, 108 (2000).
12. A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang and K. Kurosaka, Mater Trans., **42**, 1149 (2001).
13. A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang and K. Kurosaka, Acta Mater., **49**, 2645 (2001).
14. T. A. Waniuk, R. Busch, A. Masuhr and W. L. Johnson, Acta Mater., **46**, 5229 (1998).
15. R. Busch, E. Bakke and W. L. Johnson, Acta Mater., **46**, 4725 (1998).
16. T. G. Nieh, J. Wadsworth, C. T. Liu, T. Ohkubo and Y. Hirotsu, Acta Mater., **49**, 2887 (2001).
17. H. S. Kim, H. Kato, A. Inoue and H. S. Chen, Acta Mater., **52**, 3813-3823 (2004).
18. H. S. Kim, H. Kato, A. Inoue, H. S. Chen and S. I. Hong, Mat. Trans. JIM., **45**, 1228-1232 (2004).