

## 비정질 합금의 전단띠 내부 구조변화 해석을 통한 소성의 이해

이창면 · 박경원 · 이병주\* · 심재혁\*\* · 이재철†

고려대학교 신소재공학과, \*POSTECH 신소재공학과, \*\*한국과학기술연구원 재료기술부

## Understanding the Plasticity of Amorphous Alloys Via the Interpretation of Structural Evolution Inside a Shear Band

Chang-Myeon Lee, Kyoung-Won Park, Byeong-Joo Lee\*, Jae-Hyeok Shim\*\*, Jae-Chul Lee†

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

\*Department of Materials Science and Engineering, POSTECH, Pohang 790-784, Korea

\*\*Division of Advanced Materials, KIST, Seoul 136-791, Korea

(2008년 12월 31일 접수 : 2009년 4월 9일 최종수정 : 2009년 4월 29일 채택)

**Abstract** The effect of the initial packing structure on the plasticity of amorphous alloys was investigated by tracing the structural evolution of the amorphous solid inside a shear band. According to the molecular dynamics simulations, the structural evolution of the amorphous solids inside the shear band was more abrupt in the alloy with a higher initial packing density. Such a difference in the structural evolution within the shear band observed from the amorphous alloys with different initial packing density is believed to cause different degrees of shear localization, providing an answer to the fundamental question of why amorphous alloys show different plasticity. We clarify the structural origin of the plasticity of bulk amorphous alloys by exploring the microstructural aspects in view of the structural disordering, disorder-induced softening, and shear localization using molecular dynamics simulations based on the recently developed MEAM (modified embedded atom method) potential.

**Key words** amorphous alloys, free volume, structural disorder, molecular dynamics.

### 1. 서 론

비정질 합금은 기존의 결정질 재료와는 달리 강도와 탄성한계가 높아 구조재료로서의 응용 가능성이 매우 크다. 그럼에도 불구하고, 비정질 합금의 급작스러운 파괴거동과 이로 인한 낮은 소성은 이 합금의 실용화에 큰 장애요인으로 작용한다. 비정질 합금의 낮은 소성은 이 합금이 나타내는 특이한 파괴기구에 기인한다. 비정질 합금의 파괴는 전단띠의 전파 결과로 나타나며, 이 전단띠는 생성과 전파가 거의 동시에 일어나므로 대부분의 비정질 합금은 급작스럽게 파괴된다. 이 때 비정질 합금의 소성변형은 전단띠 주위의 매우 좁은 영역에 국한되어 있기 때문에, 비정질 합금의 소성을 향상시키기 위해서는 많은 수의 전단띠를 생성시켜야 한다. 최근, 다중 전단띠의 생성을 유도함으로써 단상 비정질 합금의 소성을 향상시키기 위한 노력이 계속되고 있다.<sup>1-5)</sup>

높은 소성 변형을 나타내는 비정질 합금의 제조가 가

능해 지면서, 비정질 합금이 나타내는 소성의 구조적인 원천을 밝히기 위한 다양한 연구가 진행되고 있으며, 그 중심에 '초기 원자충진 구조'가 있다. Lee 등<sup>6)</sup>은 비정질 합금이 보다 느슨한 충전구조를 이룰수록 높은 소성을 나타낸다는 사실을 실험적으로 증명하였다. Cheng 등<sup>7)</sup>은 이러한 실험적 사실을 분자동력학 전산모사를 이용하여 해석하였다. Park 등<sup>3)</sup>은 느슨한 초기 충전구조가 변형도중 변형 국부화를 억제함으로써 더 많은 전단띠를 생성시킬 수 있다는 실험 및 분자동력학적 해석을 발표하였다. 이와 같은 다양한 노력에도 불구하고, 초기 충전구조가 전단띠 내부의 구조변화에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 진행되지 않았다. 이는 비정질 합금의 전단띠 내부의 구조를 실험적으로 관찰하기가 매우 힘들기 때문이다. 그러나, 비정질 합금의 소성이 전단띠의 생성 및 전파에 의해서 결정된다는 점을 고려할 때, 합금의 초기 충전구조가 소성에 미치는 영향을 전단띠 내부의 구조적인 관점에서 해석할 필요가 있다.

본 연구에서는 비정질 합금의 초기 충전구조가 전단띠 내부의 구조변화에 미치는 영향을 분자동력학 전산모사를 이용하여 분석하였다. 먼저 변형중의 비정질 합금 내

†Corresponding author

E-Mail : jcleee001@korea.ac.kr (J. C. Lee)

부의 전단띠를 모사하기 위하여, 분자동력학으로 비정질 합금 모델을 제조한 후, 전단변형을 가하였다. 이 때 발생하는 구조변화는 Weighted-Voronoi 분석법<sup>8)</sup>을 이용하여 해석하였다. 이 결과를 바탕으로, 초기 충전구조가 비정질 합금의 소성에 미치는 영향을 원자수준에서 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 모델합금의 선정 및 시편제조

Cu-Zr기 이원계 합금은 매우 넓은 조성범위에서 '벌크' 형태의 비정질을 형성한다.<sup>9-12)</sup> 본 연구에서는 Cu-Zr기 벌크 비정질 합금 중에서 초기 원자충진율이 가장 높은  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  합금과 원자충진율이 가장 낮은  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  합금을 모델합금으로 선택하여, 원자충진율에 따른 소성 및 구조변화의 차이를 고찰하였다.<sup>3)</sup> 먼저 Cu(99.9%)와 Zr(99.7%)을 시편의 화학조성에 맞도록 계량하여 고순도 Ar 분위기에서 아크 용해 한 후 봉상 ( $\phi 1 \text{ mm} \times h 30 \text{ mm}$ ) 형태의 시편으로 주조하였다. 압축시험을 위하여 직경의 변화 없이 길이를 2 mm로 가공한 후 만능시험기를 이용하여 상온에서  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 의 변형속도로 압축시험 하였다. 시험한 시편의 파괴형태는 주사전자현미경 (SEM)을 이용하여 관찰하였다.

### 2.2 분자동력학 계산 및 구조 분석

최근 개발된 여러 가지 원자수준의 전산모사는 변형 중인 합금의 구조변화를 관찰하고 이에 따른 물리적인 해석을 가능하게 한다. 이 방법 중 제 1원리 계산은 실제와 가까운 결과를 제공할 수 있으나, 다룰 수 있는 원자의 수가 너무 적기 때문에 재료의 기계적 특성을 연구하기 위한 방법으로는 적합하지 않다. 반면 분자동력학 모사의 경우 수 nm크기의 재료에 대한 해석이 가능하기 때문에 벌크 재료의 특성을 분석할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 분자동력학을 이용한 비정질 합금에 대한 연구는 대부분이 최인접 원자사이의 상호작용만을 고려한 Lennard-Jones 퍼텐셜을 사용해 왔기 때문에,<sup>3,13)</sup> 해석의 정확도에 대한 신뢰성의 문제점이 지속적으로 제기되어왔다. 그러나 최근 주위원자와의 상호작용을 고려한 MEAM (modified embedded-atom method) 퍼텐셜이 개발됨에 따라 보다 실제와 가까운 분자동력학 계산이 가능해 졌다.<sup>14)</sup>

모사에 사용한  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 와  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  비정질 합금은 MEAM 퍼텐셜을 바탕으로 한 3차원 분자동력학 모사를 이용하여 제조하였다. 본 연구에 사용된 MEAM 퍼텐셜의 타당성은 이미 보고된 저자들의 논문에 자세히 논의되어 있다.<sup>14)</sup>  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 과  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  합금의 전단띠 내부를 모사하기 위하여 우선 각각의 조성을 이용하여 전단

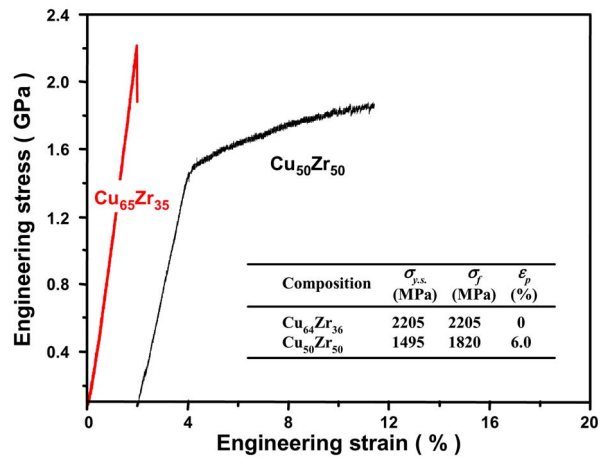


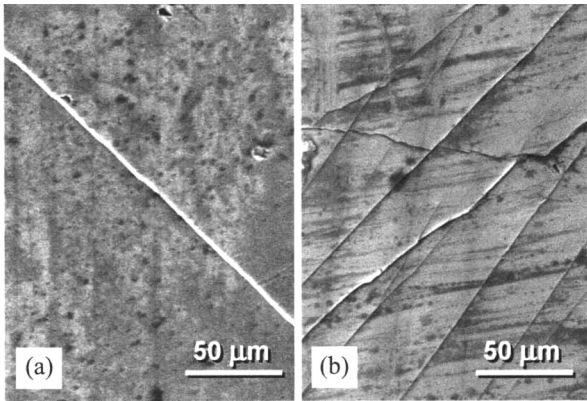
Fig. 1. Representative compressive stress-strain curves obtained from  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  and  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  amorphous alloys.

띠의 두께 (~10 nm) 보다 작은  $4 \times 4 \times 4 \text{ nm}^3$  크기의 초기 합금 (8,000여개의 원자로 구성)을 만들었다. 이 초기 합금을 2700 K까지 가열한 후 약  $1.25 \times 10^{12} \text{ K/s}$ 의 속도로 상온까지 냉각함으로써,  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 과  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  비정질 모델합금을 제조하였다. 비정질 합금에 가해지는 일축압축응력은 압축방향과  $45^\circ$ 인 면에서 정수압 성분과 최대 전단응력 성분으로 분해되며, 특히 전단응력 성분은 합금 내부에 전단띠를 생성시킨다. 따라서 전단띠의 생성을 모사하기 위하여, 모델합금에 전단변형을 인가하면서 이에 따른 응력의 변화를 측정하였다. 모델합금의 초기 단주기 배열구조와 변형 중 일어나는 구조의 변화과정은 Weighted-Voronoi 분석법을 이용하여 확인하였다.

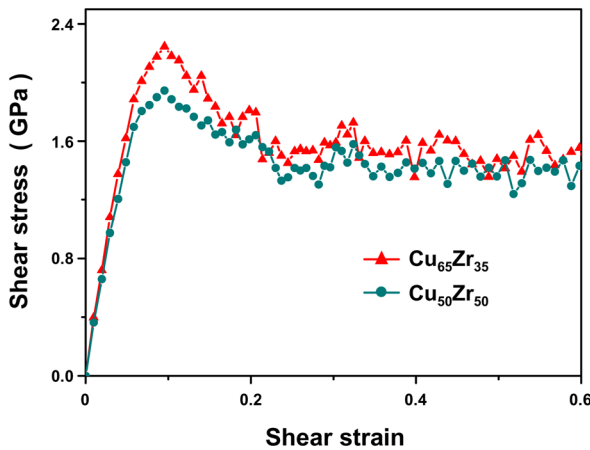
## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Cu-Zr기 이원계 벌크 비정질 합금 중 초기 충전율이 가장 높은  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  합금과 가장 낮은  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  합금에 대하여 실험적으로 얻은 응력-변형률 곡선이다. 조밀 충전된  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  합금의 경우 항복강도인 ~2.2 GPa에서 파괴되었으며, 소성은 거의 나타나지 않았다. 상대적으로 느슨하게 충전된  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  합금의 경우에는 항복강도와 파괴강도가 각각 ~1.5 GPa, ~1.8 GPa 이며 약 6%의 소성을 보였다. 또한  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  합금의 경우 소성역에서 전형적인 톱니 모양의 유동곡선을 보이고 있다.

Fig. 2(a)와 (b)는 압축시험한  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 와  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  시편의 표면에서 관찰한 전단띠의 사진이다. 두 시편 모두 최대 전단응력면(압축방향과  $45^\circ$ )에 근접한 방향으로 전단띠가 형성되었다. 압축시험결과로부터 예측된 바와 같이 높은 소성을 보인  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  합금의 경우 시편의 표면에서 더 많은 수의 전단띠가 생성되었음을 알 수 있다. 서로 다른 충전율을 가진 비정질 합금이 왜 서로 다

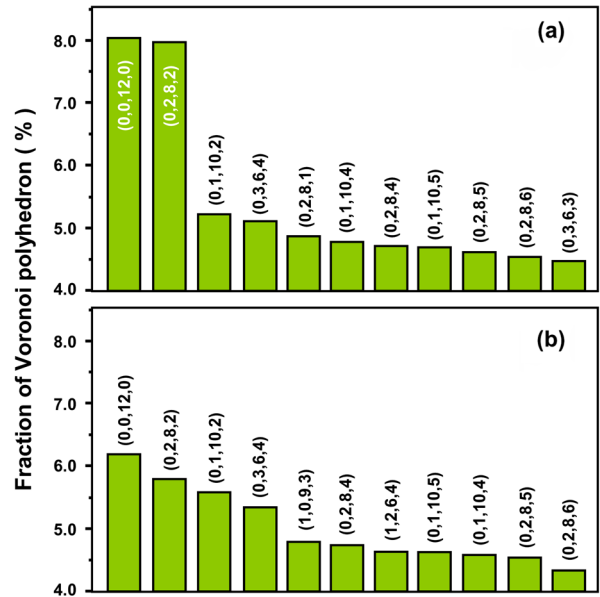


**Fig. 2.** SEM images recorded from the fractured (a)  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  and (b)  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  amorphous alloys, showing the different number density of shear bands.



**Fig. 3.** Simulated stress-strain curves under simple shear loading for of  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  and  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  amorphous alloys.

른 소성을 나타내는지에 대한 궁금증은 이 합금이 나타내는 소성의 구조적 근원을 밝히는 데 매우 중요한 문제였다. 본 연구에서는 비정질 합금의 충전율이 이 합금이 가지는 초기 충전상태에 의하여 결정된다는 가정하에서,<sup>3)</sup> 초기 충전상태에 따른 소성의 차이를 전단피 내부의 구조적인 관점에서 해석하였다. Fig. 3는 분자동력학적으로 제조한 두 모델합금에 전단변형을 인가하면서 얻은 응력-변형을 곡선이다. 이 결과를 살펴보면, 두 모델합금 모두에서, 변형이 진행됨에 따라 응력이 증가하다가, 항복을 나타내는 최대강도( $\tau_{\text{yield}}$ )를 넘어서면, 다시 감소하는 응력강하 현상을 나타낸다. 이후 약 0.2의 전단 변형 이후에는 응력이 일정한 값( $\tau_{\text{steady}}$ )으로 수렴하여 정상상태를 나타낸다. 이 때, 조밀충진된  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 의  $\tau_{\text{yield}}$ 가 느슨하게 충전된  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 에 비하여 월등히 크다는 사실을 알 수 있다. 그러나, 최대강도 이후 정상상태에 도달하면,  $\tau_{\text{steady}}$ 는 두 합금에서 모두 비슷해지는 사실을 확인할 수 있다. 그 결과 응력강하량의 크기 ( $\Delta\tau = \tau_{\text{yield}} -$



**Fig. 4.** Fractions of various Voronoi polyhedral clusters observed from (a)  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  and (b)  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ , which were synthesized using molecular dynamics simulations.

$\tau_{\text{steady}}$ )는 초기 충전율이 높은  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  합금에서 더 높게 된다.

$\tau_{\text{yield}}$ 와  $\tau_{\text{steady}}$ 는 변형중인 비정질 합금에서 서로 다른 두 가지 구조상태가 나타내는 강도를 의미한다.  $\tau_{\text{yield}}$ 는 제조상태의 비정질 합금에서 변형에 의한 흐름(plastic flow)을 유지시키기 위한 응력, 즉, 전단피를 생성시키기 위해 필요한 응력을 나타낸다. 조밀충진된  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 의 경우, 느슨하게 충전된  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 에 비하여 구성 원자의 이동이 상대적으로 어렵기 때문에,<sup>3)</sup> 전단피의 생성에 필요한 응력( $\tau_{\text{yield}}$ )가 더 높게 나타난다. 일단 전단피가 생성되면, Fig. 3의 결과에서와 같이, 강도가 낮아지며 정상상태에 도달한다. 따라서,  $\tau_{\text{steady}}$ 는 정상상태에서의 강도, 즉, 전파되고 있는 전단피 내부의 강도를 반영한다. 기존 실험<sup>3,6)</sup> 및 분자동력학 계산결과<sup>3)</sup>에 따르면, Cu-Zr계 비정질 합금에 생성된 전단피 내부는 합금의 조성에 관계없이 유사한 충전상태를 갖는다. 따라서, 두 합금의 전단피 내부의 강도( $\tau_{\text{steady}}$ )는 Fig. 3에서와 같이 서로 비슷함을 확인할 수 있다. 이와 같은  $\tau_{\text{yield}}$ 와  $\tau_{\text{steady}}$ 의 물리적 의미를 고려하면, 두 응력의 차이( $\Delta\tau$ )는 전단피가 생성되면서 일어나는 구조적인 연화(softening)의 정도를 나타낸다. 전단피 생성에 의한 연화정도가 클수록 비정질 합금 내부에서 전단피가 생성된 영역과 변형이 진행되지 않은 영역의 강도차이가 커지게 되며, 이는 변형의 국부화를 유도한다. 즉, 초기 충전율이 높은  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  비정질 합금에 전단피가 생성되면 급격한 연화현상으로 인한 변형 국부화가 심화되고, 그 결과 다중 전단피의 생성이 어려워지며, 따라서 낮은 소성을 나타내게 된다.

지금까지의 분자동력학 전산모사 결과를 고려할 때, 구조적인 연화의 정도가 초기 충전상태에 의존됨을 알 수 있다. 본 연구에서는 Fig. 3의 결과를 충전구조의 관점에서 자세히 고찰하기 위하여, 분자동력학으로 계산된 각각의 모델합금의 단주기 원자배열구조를 먼저 정의하고, 이 구조가 변형도중 어떻게 변화되는가를 계산하였다. Fig. 4는 모델합금인  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 와  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 에 대한 보로노이 분석결과이며, 각각의 모델합금이 초기상태에서 서로 다른 분율의 단주기 배열구조, 즉 충전구조를 가지고 있음을 나타낸다. 또한 두 모델합금 모두에서 (0,0,12,0) 다면체가 합금의 가장 많은 부분을 구성하고 있음을 확인할 수 있다. 이 다면체는 icosahedron으로 알려져 있으며, 합금 내에 존재하는 모든 다면체 중에서 가장 조밀한 충전구조와 높은 전단저항력을 가지고 있다.<sup>15)</sup>  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 는  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 에 비하여 (0,0,12,0), (0,2,8,2)와 같이 조밀 충전구조를 가지는 다면체의 분율이 높으며, 상대적으로 느슨한 충전구조를 나타내는 다면체((0,3,6,4)와 같이 지수가 높은 다면체)의 분율이 낮음을 알 수 있다. 따라

서  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  합금은  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 에 비하여 조밀한 초기 충전구조를 갖는다.

이와 같은 비정질 합금의 초기구조가 변형도중 어떻게 변화하는지를 해석하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5는 분자동력학을 이용하여 제조된 두 모델합금이 전단변형될 때, 합금을 구성하는 여러 가지 단주기 배열구조 즉, 보로노이 다면체의 분율의 변화를 계산한 결과이다. 이 결과는 전단변형 중의 비정질 합금에서 일어날 수 있는 몇 가지 중요한 점을 제시하고 있다. 먼저 모든 합금에서 전단변형률이 증가할수록 합금을 구성하는 다면체의 분율이 변화함을 알 수 있으며, 이 변화는 응력을 제거하더라도 비가역적으로 남아있다. 특히, 합금의 가장 많은 분율을 차지하고 있는 (0,0,12,0)이 가장 급격한 변화를 보이고 있다. 이 결과는 비정질 합금에 전단응력을 가할 경우 구조변화가 일어남을 시사한다. 둘째, 조밀 충진을 하는 단주기 배열구조 [(0,0,12,0), (0,2,8,2)등]의 분율은 급격히 감소하는 반면 느슨한 구조 [(0,3,6,4), (0,1,10,2)등]은 약간 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 전단변형에 의한 구조변화가 원자충진율을 낮추는 방향으로 진행된다는 사실을 의미한다. 셋째, 전단응력에 의한 구조변화의 정도는 합금의 초기 원자충진율에 의존됨을 알 수 있다. 즉, 초기 원자충진율이 높은  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 의 경우 구조변화가 심하게 일어나는 반면 원자충진율이 낮은  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 은 상대적으로 적은 변화를 나타내었다. 이러한 결과로부터, 전단변형에 의한 원자충진율의 감소가 초기 원자충진율이 높은  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 에서 더 크다는 사실을 예측할 수 있다.

초기 충전구조와 전단변형에 따른 구조 변화과정을 이해함으로써, 전단띠를 구성하고 있는 영역의 강도(Fig. 3) 변화를 설명할 수 있다. 먼저,  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 는 이 합금을 구성하는 보로노이 다면체 중 조밀하게 충전된 다면체가  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 에 비하여 더 높은 분율로 존재하기 때문에 초기 충전율이 높으며, 그 결과 높은 전단저항력을 갖게 된다. 따라서 더 높은 응력에서 전단띠가 생성되고, 결과적으로 높은  $\tau_{\text{yield}}$ 를 나타낸다. 둘째, 일단 전단변형이 진행되면 Fig. 5에서 확인할 수 있듯이, 조밀 충전된 다면체가 소멸되면서 느슨하게 충전된 다면체를 생성한다. 이 과정에서 원자충진율이 감소하여 변형된 영역의 강도는 낮아지며, 이를 통하여 응력강하 현상이 설명된다. 마지막으로, 초기 충전율이 높을수록, 변형 시 조밀하게 충전된 다면체가 더 많이 소멸된다. 이에 따라 응력강하의 정도( $\Delta\tau$ )가 커짐으로서 변형 국부화가 심화되고, 결과적으로 낮은 소성을 나타낸다.

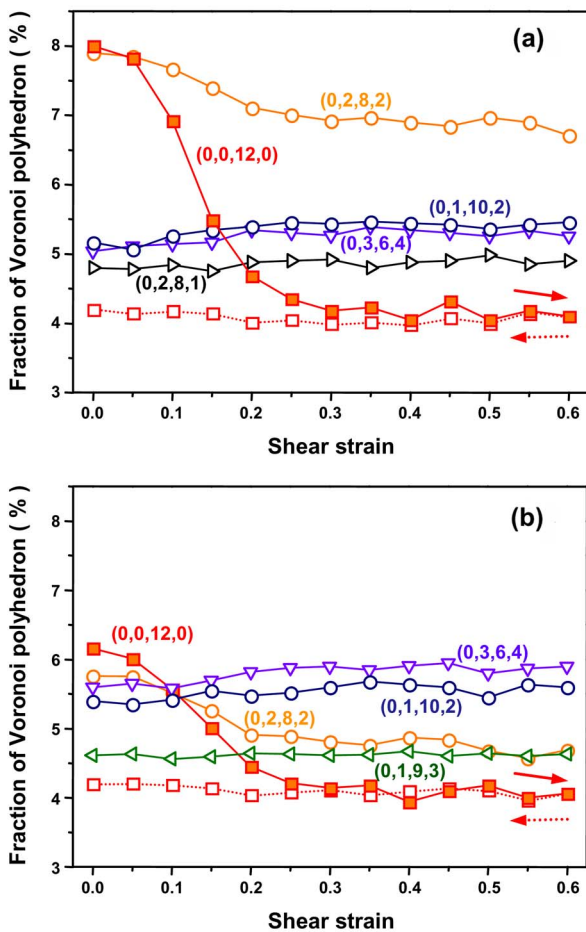


Fig. 5. Molecular dynamics calculations showing the variations in the fractions of the Voronoi polyhedra during simple shear (a)  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  and (b)  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ .

#### 4. 결 론

본 연구에서는 분자동력학 전산모사를 이용하여 비정

질 합금의 초기 충전구조 상태에 따른 이 합금의 소성의 차이를 전단파 내부의 구조변화의 관점에서 고찰하였다. 이 결과, 다음과 같은 사실을 확인할 수 있었다.

1. 초기 원자충진율이 높을수록 변형 도중 전단파 내부의 구조변화가 더 활발히 진행된다.
2. 변형 중의 구조변화는 원자충진율을 감소시키며, 그 결과 강도가 낮아지는 연화현상이 발생한다.
3. 초기 원자충진율이 높은 합금일수록 연화정도가 커지며, 변형 국부화를 유도한다. 그 결과 낮은 소성을 나타낸다.

### 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 기초연구(D00393)의 지원으로 수행되었습니다.

### 참고 문헌

1. Q. P. Cao, J. F. Li, Y. H. Zhou, A. Horsewell and J. Z. Jiang, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 101901 (2005).
2. J. S. Park, H. K. Lim, J. H. Kim, H. J. Chang, W. T. Kim, D. H. Kim and E. Fleury, *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 2142 (2005).
3. K. W. Park, C. M. Lee, M. Wakeda, Y. Shibutani, M. L. Falk and J. C. Lee, *Acta Mater.*, **56**, 5440 (2008).
4. C. M. Lee, S. Y. Shin, N. J. Kim and J. C. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **45**, 203 (2007).
5. K. H. Kim, H. J. Kim and J. C. Lee, *J. Mater. Res.*, **22**, 2558 (2007).
6. J. C. Lee, K. W. Park, K. H. Kim, E. Fleury, B. J. Lee, M. Wakeda and Y. Shibutani, *J. Mater. Res.*, **22**, 3087 (2007).
7. Y. Q. Cheng, A. J. Cao, H. W. Sheng and E. Ma, *Acta Mater.* **56**, 5263 (2008).
8. F. M. Richards, *J. Mol. Biol.* **82**, 1 (1974).
9. D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, W. L. Johnson and C. Garland, *Acta Mater.*, **52**, 2621 (2004).
10. D. Wang, Y. Li, B. B. Sun, M. L. Sui, K. Lu and E. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4029 (2004).
11. O. J. Kwon, Y. C. Kim, Y. K. Lee and E. Fleury, *Met. Mater. Inter.*, **12**, 207 (2006).
12. O. J. Kwon, Y. K. Lee, S. O. Park, J. C. Lee, Y. C. Kim and E. Fleury, *Mater. Sci. Eng. A*, **449**, 169 (2007) 9:169.
13. M. Wakeda, Y. Shibutani, S. Ogata and J. Y. Park, *Intermetallics*, **15**, 139 (2007).
14. Y. M. Kim and B. J. Lee, *J. Mater. Res.* **23**, 1095 (2008).
15. F. C. Frank, *Proc. R. Soc. Lond.*, **A215**, 43 (1952).