

Ti-기 벌크 비정질 합금에서 전단띠 내부의 나노 결정화

장혜정, 김도향

연세대학교 금속공학과

1. 서 론

비정질 재료는 기계적 변형을 받으면 내부에 전단띠가 생성되는데 그 미세조직을 관찰하고 결정화 여부 및 결정화 기구를 이해하는 것에 큰 관심이 모아지고 있다. 현재 까지 알려진 바로는 $Al_{90}Fe_5Gd_5$ melt-spun ribbon을 bending test한 후 전단띠가 형성된 것을 SEM 과 TEM을 통하여 관찰하였고 전단띠 내부에 나노 크기의 결정 입자가 분산되어 있었다[1]. 그리고 $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ melt-spun ribbon에서 nano-indentation을 이용하여 매우 느린 속도로 변형을 가한 경우 압흔 주위에 전단띠가 생성되어 있었고 약 10~40 nm의 Zr_2Ni 상이 형성되었다[2]. 그러나 이러한 전단띠 내의 결정화가 일어나는 기구에 대해서는 아직 명확히 밝혀진 바가 없다. 최근 벌크 비정질 합금 제조가 가능해지면서 실제 벌크 시편에서의 변형 거동에 관심을 가지게 되었고 특히 Ti-기 벌크 비정질 합금에서 소성 변형 구간이 큰 조성 영역이 발견되었으며 최대 10 %까지의 소성 변형을 보인다고 보고된 바 있다[3]. 기존에 주로 리본 시편에서 bending test 와 nano indentation test에 국한되었던 것과는 달리 본 연구에서는 global strain이 9.3 %인 $Ti_{40}Zr_{29}Ni_9Cu_8Be_{14}$ 벌크 비정질 합금에 압축 모드로 변형을 가하여 생성된 전단띠의 미세구조를 관찰하고 결정화 기구에 대하여 논의하고자 하였다.

2. 실험 방법

Arc melting과 injection casting을 통하여 $Ti_{40}Zr_{29}Ni_9Cu_8Be_{14}$ 비정질 합금의 봉상 형태 시편을 준비한 후 Instron type의 압축 시험기(HOUNSEFIELD, H25KT)를 사용하여 상온에서 시편의 압축 강도를 측정하였다. 시편의 크기는 지름 1 mm, 높이 약 2.5 mm였으며 strain rate는 $1 \times 10^{-4}/s$ 로 하였다. 그리고 Ti-기 비정질의 shear band내 변화를 비교하기 위하여 같은 원소로 구성되어 있으며 비정질 형성능이 매우 크다고 알려진 Vit.1(a) ($(Zr_{77.5}Ti_{22.5})_{55}(Ni_{48}Cu_{52})_{21.25}Be_{23.75}$) 의 시편도 동일한 방법으로 시편을 제작하고 압축 테스트를 행하였다. 그리고 전단띠의 미세구조를 분석하기 위하여 SEM (Hitachi S-2700)과 TEM(JEOL 2000EX), HVTEM(JEM-ARM1300S, "Morning Star")을 사용하였으며 TEM 시편은 ion milling(PIPS)을 통하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

SEM으로 관찰한 결과 소성 변형 구간이 큰 $Ti_{40}Zr_{29}Ni_9Cu_8Be_{14}$ 합금의 경우 압축 변형 후 일축 응력의 최대 압축 방향인 45° 로 주전단띠들이 파면을 중심으로 많이 생성되어 있고 소성 변형량이 적은 다른 합금과 비교해 보았을 때 shear step이 큰 것을 알 수 있었다. 그리고 주전단띠에서 전파된 전단띠들도 많이 관찰되었다. 변형시 전단띠 내부에서는 자유부피(free volume)가 증가한다. 따라서 ion milling을 통하여 시편을 제작할 경우 자유부피가 큰 전단띠의 contrast가 주위의 비정질 부분보다 훨씬 밝게 보임을 알 수 있었다(Fig. 1(a)). Fig. 1(b)에서 볼 수 있듯이 전단띠 내부에는 나노 크기의 결정들이 생성되어 있었고 크기는 대략 2~5 nm였다. 그리고 결정상 분석 결과 $MgZn_2$ type hexagonal 구조를 가진 Laves phase로 indexing 되었다(Fig. 2). 이 때 격자상수는 $a=5.3 \text{ \AA}$, $c=8.6 \text{ \AA}$ 이며 Fig. 2의 (a)와 (b)는 각각 $[3311]$, $[2211]$ 방향에서 얻어진 회절 패턴이다.

이러한 전단띠 내부의 결정화가 단열 효과에 의한 것인지 변형 유기에 의한 결정화인지에 대한 논의가 다양하다. Chen et al.은 $Al_{90}Fe_5Gd_5$, $Al_{90}Fe_5Ce_5$, $Al_{87}Ni_{8.7}Y_{4.3}$ 리본을 상온에서 bending test한 결과 변형시 전단띠가 생성되면서 온도가 약 2500 K까지 증가한다고 보고하였다.[1] 그러나 단열 효과 여부를 알아보기 위해 -40°C 에서 bending test를 하였을 때도 상온 실험과 유사한 크기의 나노 결정립이 관찰되었다. 따라서 단열 효과보다는 기계적 변형에 의해 유기된 결정화라고 보고하였다[4]. 그리고 Kim et al.은 nano-indentation test를 한 후 전단띠 내부에서 결정상을 관찰할 수 있었지만 이 때 온도는 약 0.05 K만 증가할 뿐이라고 말했다[2].

$Ti_{40}Zr_{29}Ni_9Cu_8Be_{14}$ 합금에서는 실제 온도를 올리면서 결정화 거동을 알아본 결과, 631 K에서 첫 번째 결정상 Icosahedral 상이 생성되고 826 K에서 고상 안정상인 Laves 상으로 고상변태 한다. 따라서 본 실험에서 전단띠 내부에서 Laves 상만 관찰되는 것은 전단띠가 형성될 때 온도가 826 K 이상으로 증가하였음을 의미한다고 볼 수 있다. 또한 Vit. 1(a) 합금에서 관찰된 전단띠 내부의 결정상의 경우 결정립 크기는 Ti-기 합금에서 관찰되었던 ~5 nm와 유사하거나 약간 작은 정도였으나 그 분율이 훨씬 적었으며, Ti-기 합금의 shear step이 더 큰 것으로 보아 연신이 큰 Ti-기 합금이 변형 중 전단띠 내부에서 유동도가 더 커서 원자 이동도가 크고 핵생성에 더 용이하다 것을 의미한다. 즉 단열 효과와 변형 유기 효과 모두 전단띠 내부의 결정화에 영향을 미치는 것으로 보인다.

References

- [1] H. Chen, Y. He, G. J. Shiflet, S. J. Poon., Nature, 367 (1994) 541.
- [2] J. J. Kim, Y. Choi, S. Suresh, A. S. Argon, Science, 295 (2002) 654.
- [3] H. J. Chang, W. T. Kim, D. H. Kim, Mat. Sci. Forum., 475-479 (2005) 3409.
- [4] W. H. Jiang, F. E. Pinkerton, M. Atzmon, Scripta Mat., 48 (2004) 1195.

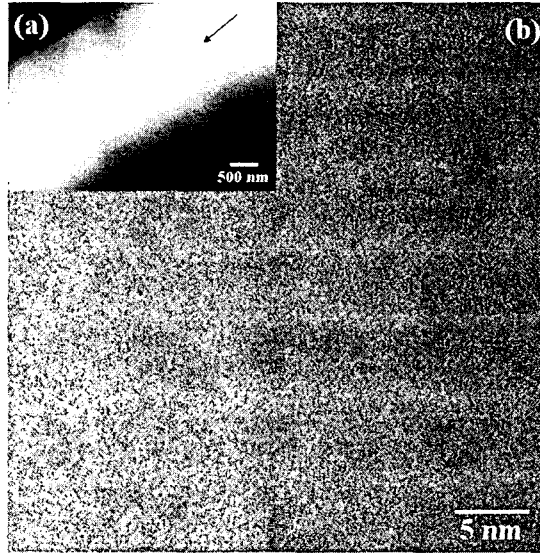


Fig. 1. (a) TEM bright field image of shear band as marked with an arrow in $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{29}\text{Ni}_9\text{Cu}_8\text{Be}_{14}$ bulk metallic glass. Because of the increase of free volume in the shear band its contrast is brighter than undeformed region.; (b) HREM image of shear band with nano crystalline(~ 5 nm) in the amorphous matrix.

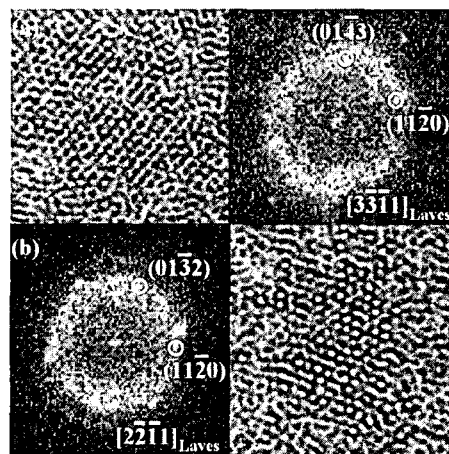


Fig. 2. (a),(b) HREM image and the FFT diffractogram for each image which is corresponding to $[3-3-11]$ and $[2-2-11]$ respectively.