

과냉각 액상 구간에서 Cu-based BMG 합금의 결정화와 변형 거동

박은수¹, 이주호¹, 김휘준², 배정찬², 허무영^{1#}

Deformation and crystallization of Cu-base BMG alloy in the supercooled liquid region

E.S. Park, J. H. Lee, H. J. Kim, J. C. Bae, M. Y. Huh

Abstract

The correlation between crystallization and deformation behavior in the supercooled liquid region (SLR) of a $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ bulk metallic glass (BMG) alloy is investigated by compression tests, differential scanning calorimetry (DSC), electron energy loss spectrometry (EELS) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). In the SLR, This BMG alloy was strongly depended on the deformation temperature and the alloy exhibits important change in deformation behavior after a given time which is directly connected to the development of crystallization. Compressive stress impeded decomposition and consequently retarded forming of nano-crystal, which led to enlarge the homogeneous deformation region of the BMG alloy in SLR during compression test.

Key Words: Bulk metallic glass; Deformation; Crystallization; Supercooled liquid region;

1. 서론

벌크 아몰퍼스 합금은 결정질 금속에 비해 매우 높은 강도 및 탄성율, 우수한 내식 특성을 가지고 있어 차세대 구조 재료 및 기능재료로서의 적용이 확대될 것으로 기대되고 있다[1]. 또한 유리전이온도(T_g)와 결정화온도(T_c) 사이의 온도인 과냉각 액상 구역(supercooled liquid region)에서 점성유동(viscous flow)특성을 갖고 있어, 이 온도 영역에서는 균일변형이 가능하고 그 결과 많은 양의 소성변형이 가능하기 때문에 복잡한 형상의 벌크 아몰퍼스 부품의 제조가 가능하다 [2].

한편, 벌크 아몰퍼스 합금의 온간 변형 시에 응력 overshoot, 변형유기연화, 변형유기강화 등이 발생하는데, 이런 변형거동들은 합금의 조성은 물론, 변형온도, 변형속도 와 결정화에 의존하는 것으로 보고되고 있다 [3-5]. 특히, 과냉각 액상구간에서 변형시 결정화와 같은 상변화가 발생하면 균일 변형

에서 불균일 변형으로 변형상태가 변화하게 된다. 따라서 BMG 합금을 초소성 구간에서 변형시 결정화가 발생되지 않는 조건에서 변형을 시켜야 한다. 하지만 BMG 합금의 변형시 결정화는 매우 복잡하게 발생하게 된다. 최근 변형시 결정화의 속도에 대한 연구 논문들이 많이 발표되었다. Bae 등은[6] 과냉각 액상구간에서 인장 시 변형된 부분과 변형되지 않은 부분을 관찰 함으로써 변형시 결정화가 가속화 됨을 보고하였다. 그러나 압축시험 시에는 변형이 결정화에 영향을 거의 주지 않는다는 연구 결과도 보고 되었다[7]. 따라서 아직까지 BMG의 변형이 결정화에 어떠한 영향을 주는지에 대한 정확한 이유를 밝혀내지 못하고 있다.

본 연구에서는 변형시 결정화의 영향을 알아보기 위하여 과냉각 액상 구간에서 일축 압축 시험을 행하였다. 압축 변형시 결정화의 속도는 열적 특성, 구조 분석 및 미세조직 관찰을 통하여 알아보았다.

1. 고려대학교 신소재 공학부

2. 한국생산기술연구원, 신기능소재팀

교신저자: 고려대학교 신소재 공학부, E-mail:myhuh@korea.ac.kr

2. 실험 방법

$\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 비정질 합금 분말은 고정정 고압 가스 분무법에 의해 제조하였다[8]. Rod 시편은 63-90 μm 크기의 분말을 이용하여 방전 소결법(spark plasma sintering)으로 pore와 같은 결함이 존재하지 않는 시편을 제조하였다.

비정질 시편의 고온 변형과 결정화 거동을 알아보기 위하여 과냉각 액상 구역에서 Gleeble tester(System 3500)를 이용하여 2×10^{-3} 의 변형 속도로 일축 압축 시험을 행하였다. 실험 후 변형 거동은 stress-strain 곡선 분석과 미세 조직 관찰을 통하여 알아 보았고, 결정화 거동은 시차주사열량계(DSC, 40K/min)을 이용한 열적 분석과 고분해능 투과전자현미경(HRTEM) 및 STEM-EELS 분석을 통하여 구조변화 및 상분리에 대한 평가를 수행하였다.

3. 결과 및 토의

본 연구에 사용된 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 비정질 합금의 유리전이 온도와 결정화 온도는 각각 710K와 765K이다[7]. 따라서 변형시 결정화 거동을 알아보기 위하여 과냉각 액상 구간의 온도인 723K~743K의 온도에서 일축 압축 실험을 행하였다.

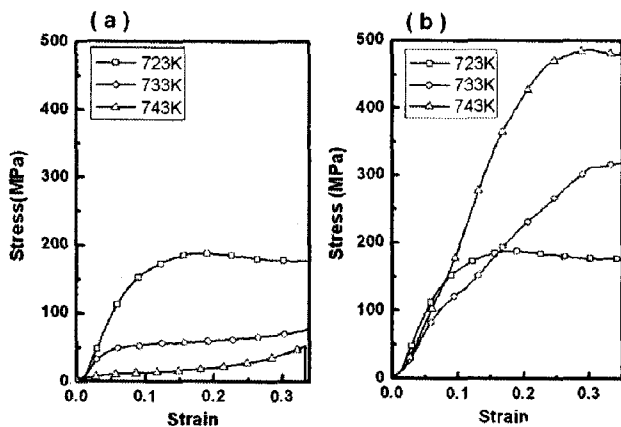


Fig 1. Compressive stress-strain curves at 723K, 733K, 743K with a constant strain rate of 2×10^{-3} ; (a) holding time=0sec, (b) holding time=60sec.

Fig 1은 723K~743K의 온도 구간에서 2×10^{-3} 의 변형 속도로 Gleeble tester에서 일축 압축 시험을 통하여 얻은 stress-strain 곡선이다. Fig 1(a)는 목표

온도까지 120초에 승온 후 압축 실험한 결과이고, fig 1(b)는 120초 동안 승온 후 60초 동안 holding 후 압축 실험한 결과이다. Fig 1(a)에서 보는 바와 같이 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 비정질 합금은 변형 온도에 따라 flow stress가 크게 달라지게 된다. 온도가 증가함에 따라 flow stress는 크게 감소한다. 반면, 60초 동안 holding한 후 압축한 시편은 온도가 증가함에 따라 응력 값이 많이 증가하였다. 이러한 결과는 60초 holding하는 동안 시편 내에 상변화가 발생하였음을 유추할 수 있다. 본 연구에 사용된 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 비정질 합금의 TTT (Time-Temperature-Transformation) 곡선에서 723K, 733K 그리고 743K의 온도에서 비정질상에서 결정질상으로 상변화가 발생하는 시간은 각각 350초, 100초 그리고 50초이다. 따라서 60초 동안 holding 후 압축한 시편은 승온시의 시간을 감안한다면, 743K의 온도에서 실험한 시편은 압축 전에 이미 결정상이 생성되었고, 733K에서는 압축 시작과 동시에 결정상이 생성되었다. 반면 723K의 낮은 온도에서 압축한 시편은 변형 중 결정화가 발생하지 않았음을 알 수 있다. 따라서 응력의 증가는 결정상의 생성에 의한 것임을 알 수 있다.

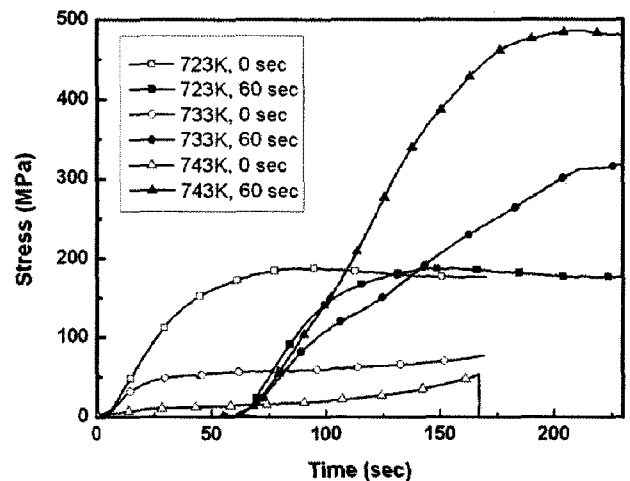


Fig 2. Compressive stress-time curves at 723K, 733K, 743K with a constant strain rate of 2×10^{-3} ; (a) holding time=0sec, (b) holding time=60sec.

Fig 2는 fig 1의 stress-strain 곡선을 stress-time 곡선으로 변환한 그래프이다. 결정화는 시간의 함수이므로 같은 시간에 holding 하지 않은 시편이나 holding 한 시편의 응력 값은 같아야 한다. 150초 후, 723K의 온도에서는 응력 값이 비슷하다. 반면,

733K와 743K의 온도에서 실험한 결과는 상당한 차이가 발생하였다. Holding 하지 않고 압축한 시편의 응력 값은 낮게 유지되는 반면 60초 동안 holding 한 시편은 응력 값이 많이 증가하였다. 응력 값의 증가는 결정상의 부피 분율에 의존하게 된다. 같은 시간 동안 열처리 된 시편은 같은 결정상 분율을 가져야 한다. 하지만, holding 하지 않고 압축한 시편은 결정상이 적게 발생하였음을 알 수 있다. 이러한 결과는 압축시 결정화가 느리게 됨을 알 수 있는 결과이다. 따라서 본 연구에서는 압축 시 결정화의 영향을 더욱더 자세히 알아보기 위하여 723K의 온도에서 압축 시험한 시편과 압축 없이 열처리한 시편의 열적 특성을 DSC를 통하여 분석하였다.

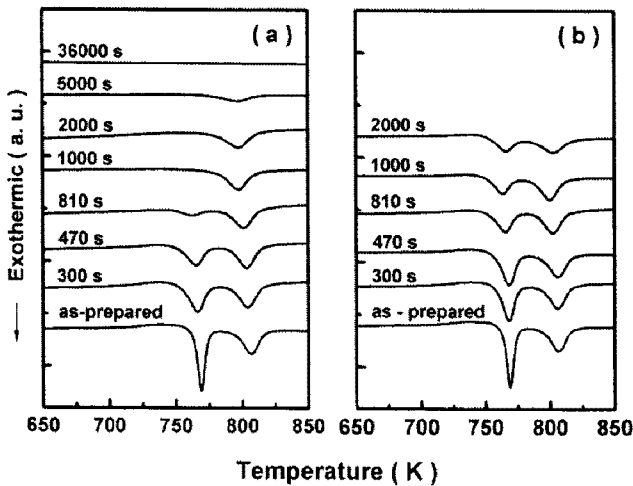


Fig 3. DSC curves of (a) AWOL (annealed without loading) and (b) AWL (annealed with loading) samples at 723K.

Fig 3(a)는 723K의 온도에서 열처리한 시편을 시간에 따라 DSC를 측정한 결과이고, fig 3(b)는 723K의 온도에서 압축 시험 후 DSC를 측정한 결과이다. 이전의 연구에서 EELS 분석 및 HRTEM 관찰을 통하여 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 비정질 합금은 과냉각 액상구간에서 열처리 시 결정상이 생성되기 전에 Cu-rich구역과 Cu-poor구역으로 상분리가 일어남을 밝혀 내었다[8]. 이러한 상분리는 DSC 곡선 상의 첫 번째 발열 Peak에서 발생하게 된다. 따라서 실험 결과를 보면 압축 없이 열처리한 시편은 1000초에서 완전히 첫 번째 발열 peak이 사라진다. 반면 압축한 시편은 2000 초까지 첫 번째 발열 peak이 존재한다. 이러한 결과는 압축 시 상분리가 느리게 발생하여 결정상의 생성이 늦어

짐을 알 수 있다. 따라서 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 비정질 합금의 과냉각 액상 구간에서 압축 변형시 압축 응력에 의해 상분리가 느려지게 되어 결정화가 느리게 발생하므로 많은 양의 소성 변형이 가능함을 알 수 있다.

4. 결론

과냉각 액상구간에서 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 비정질 합금의 변형시 결정화에 대한 영향을 일축 압축 시험 후 열적 특성과 미세 조직 관찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 과냉각 액상 구간에서 변형시 flow stress는 변형 온도에 크게 의존한다.
- (2) 변형 온도가 증가함에 따라 결정화가 빠르게 발생하여 불균일 변형을 하게 된다.
- (3) 압축 변형시 상분리가 느리게 진행되어 결정화가 느리게 발생하고, 균일 변형 구간이 증가한다.

후 기

본 연구는 산업자원부 차세대신기술개발사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] Inoue A. Bulk amorphous alloys. Switzerland: Trans. Tech. Publ. Ltd, 1998
- [2] Spaepen F, taub AI. In:Luborsky FE, editor Amorphous metallic alloy. London: Butterworths (1983). p. 231.
- [3] Neih TG, Wadsworth T, Liu CT, Ohkubo T, Hirotsu Y. Acta Mater. 49 (2001) 2887.
- [4] Eckert J, REger-Leonhard A, Weib B, Heilmaier M. Mat. Sci. Eng. A 301 (2001) 1.
- [5] D.H. Bae, H.K. Kim, S.H. Kim, D.H. Kim, W.T. Kim. Acta Mater. 50 (2002) 1749.
- [6] Q. Wang, S. Gravier, J.J. Blandin, J.M. Pelletier, J. Lu, Mater. Sci. Eng. A 435-436 (2006) 405.
- [7] H.J. Kim, J.K. Lee, S.Y. Shin, H.G. Jeong, D.H. Kim, J.C. Bae, Intermetallics. 12 (2004) 1109.
- [8] E.S. Park, M.Y. Huh, J.H. Lee, H.J. Kim, J.C. Bae, submitted to ISMANAM 2006 and will be published in J. Alloys Comp. (2007).