

과냉각 액상구간에서 압축·인장시 Cu기 비정질 합금의 결정화 거동

박은수¹·김상현¹·허무영^{1#}·김휘준²·배정찬²

Crystallization behavior of Cu-base bulk metallic glass in supercooled liquid region during compression and tension

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

Abstract

Crystallization behavior of the bulk metallic glass (BMG) during compression and tension was studied in the supercooled liquid region (SLR). Rod samples of the BMG alloy were produced by consolidating gas atomized powders of $\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}\text{Ni}_6$ using spark plasma sintering. The crystallization behavior in these samples was examined by tackling changes in thermal property during heating the samples in DSC. The present BMG alloy was firstly decomposed and then crystallized during annealing in the SLR. The phase decomposition from the original amorphous phase was retarded by the compressive stress, while it was accelerated by the tensile stress.

Key Words: Crystallization, Bulk metallic glass (BMG), Supercooled liquid region (SLR), Decomposition;

1. 서론

벌크 아몰퍼스 합금은 유리전이온도(T_g)와 결정화온도(T_c) 사이의 온도인 과냉각 액상 구역(supercooled liquid region)에서 점성유동(viscous flow)특성이 있어, 이 온도 영역에서는 균일변형이 가능하고 그 결과 많은 양의 소성변형이 가능하기 때문에 복잡한 형상의 벌크 아몰퍼스 부품의 제조가 가능하다 [1].

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[2-3]. 특히, 과냉각 액상구간에서 변형시 결정화 또는 상분리와 같은 상변화가 발생하면 균일 변형에서 불균일 변형으로 변형 상태가 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[3]등은 과냉각 액상구간에서 인장 시 변형된 부분과 변형되지 않은 부분을 관찰함으로써 변형시 결정화가 가속화됨을 보고하였다. 그러나 압축시험 시에는 변형이 결정화에 영향을 거의 주지 않는다는 연구 결과도 보고되었다[4]. 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 압축과 인장 시험을 행하였다. 변형시 결정화의 속도는 열적 특성, 구조 분석 및 미세조직 관찰을 통하여 알아 보았다.

1. 고려대학교, 신소재 공학부

2. 한국생산기술연구원, 신기능소재팀

교신저자: 허무영, E-mail:myhuh@korea.ac.kr

2. 실험 방법

고칭정 고압 가스 분무법에 의해 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 비정질 합금 분말은 제조되었다[5]. 비정질 Rod 시편은 63-90 μm 크기의 분말을 이용하여 방전 소결법(spark plasma sintering)으로 pore와 같은 결함이 존재하지 않는 건전한 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 압축과 인장 시험을 행하였다. 또한, 비정질 시편을 향한 열처리 실험하여 압축·인장 시 결정화 거동과 비교 분석하였다. 실험 후 변형 거동은 stress-strain 곡선 분석과 미세 조직 관찰을 통하여 알아 보았고, 결정화 거동은 시차주사열량계 (DSC, 40K/min)를 이용하여 열적특성을 분석하였고 고분해능 투과전자현미경(HRTEM) 및 STEM-EELS(electron energy loss spectroscopy)을 통하여 구조변화 및 상분리에 대한 평가를 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 비정질 합금의 유리전이 온도와 결정화 온도는 각각 712K와 765K이다[5]. 따라서 변형 상태에 따른 결정화 거동을 알아보기 위하여 과냉각 액상 구역의 온도인 723K의 온도에서 일축 압축과 인장 시험을 행하였다.

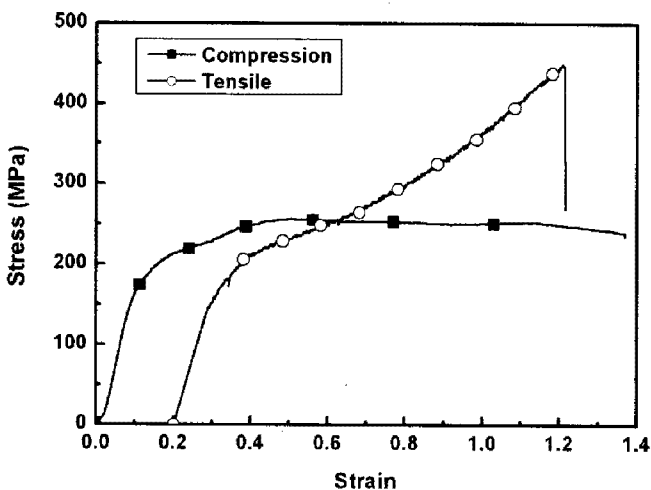


Fig. 1 Stress-strain curves determined at 723 K with a strain rate of 2×10^{-3} /s

그림 1은 과냉각 액상 구역의 온도인 723K의 온도에서 일축 압축 실험과 인장 실험 후 얻은 Stress-strain 곡선이다. 그림에서 보는 바와 같이 비정질 시편은 압축 시험하는 동안 균일 변형을 하게 되지만 인장 실험 시에는 불균일 변형을 하게 됨을 알 수 있다. 이러한 거동은 인장 시험 시 초기 비정질 상태를 유지하지 못하고 상변화와 같은 내부적 변화가 일어났음을 알 수 있다.

인장 시험 시 내부적 구조변화에 기인하여 응력이 증가하게 된다. 이러한 응력 증가를 방지하기 위하여 Gleeble system의 일정한 인장 응력을 가할 수 있게 설정하여 압축 시험 시와 동일한 250MPa의 일정 응력을 가하였다.

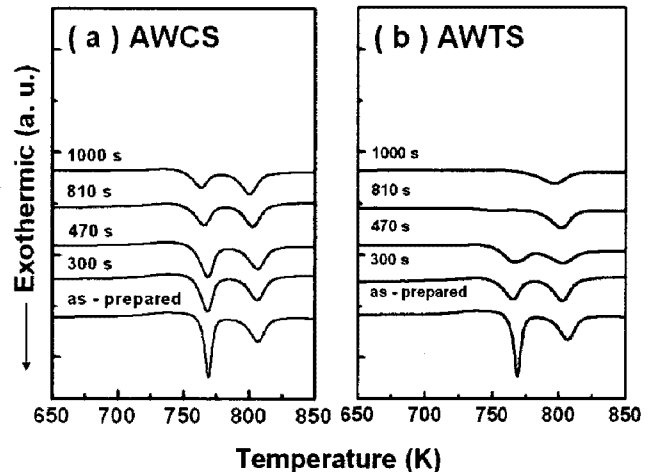


Fig. 2 DSC curves of samples (a) annealed with compressive stress and (b) annealed with tensile stress.

그림 2는 Cu-based BMG 합금의 과냉각 액상 구역의 온도인 723K에서 압축·인장 하에서 다양한 시간에서 열처리 후 얻은 DSC 곡선이다. 초기 시편의 DSC 곡선은 결정화 온도 이후에 2개의 발열 반응 peak이 존재하게 된다. 첫 번째 발열 반응 peak은 압축 하에서 열처리한 시편에서는 모두 존재하지만, 인장 응력이 가해진 시편에서는 810s 후 완전히 첫 번째 발열 peak이 사라지게 된다. 이러한 결과는 압축 시험 시에는 첫 번째 peak과 관련된 상변화가 느리게 일어나고, 인장 시험 시에는 상변화가 가속화됨을 알 수 있다. 이러한 거동을 더욱 자세히 연구하기 위하여 DSC 곡선에서 나타나는 첫 번째 발열 peak과 관련된 상변태 거동을 HRTEM과 Nano-beam EDX 분석을 통하여 알아보았다.

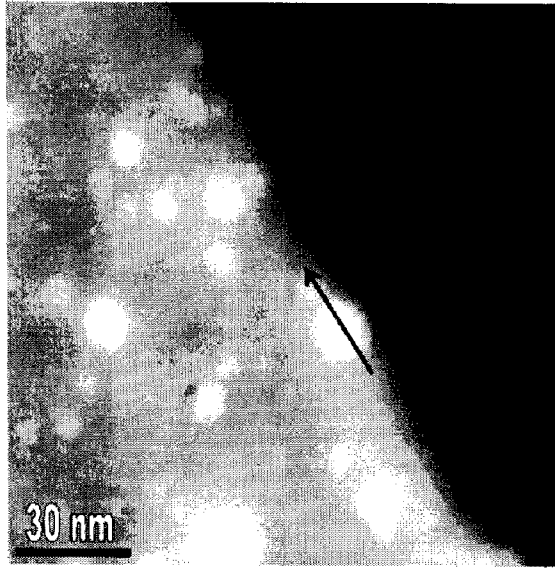


Fig. 3 HAADF (high angle annular dark field) image of samples annealed without stress after annealing for 810s at 723K.

그림 3은 723K의 온도에서 어떠한 응력도 가해지지 않은 상태에서 810초 동안 항온 열처리하여 얻은 시편의 HAADF image 이다. HAADF image의 contrast는 단지 원자 번호에 의해 결정된다. 따라서 그림에서 알 수 있듯이 조성적인 변화가 발생하였음을 알 수 있다. 이러한 부분을 Nano-beam EDX 분석을 통하여 분석한 결과 밝은 부분은 Cu-rich 영역, 어두운 부분은 Cu-poor 영역임을 알 수 있었다.

$Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ 비정질 합금은 723K에서 항온 열처리시, 열처리 초기에 Cu-based BMG 합금은 2개의 Cu-rich 비정질 상과 Cu-poor 비정질상으로 상분리가 일어나며, 열처리 시간이 증가함에 따라 Cu-rich 비정질 상에서 $Cu_{51}Zr_{14}$ 상이 생성된다. 더욱더 열처리 시간이 증가하면 다양한 Cu-Zr, Cu-Ti intermetallic compound가 생성된다.

이러한 결정화 과정중 상분리가 일어나는 열처리 초기 상태에서는 Cu 원자의 long-range diffusion이 필요하게 된다. 따라서 본 합금의 과냉각 액상구간에서 열처리시 결정화 속도는 확산 속도에 의해 결정됨을 알 수 있다.

압력이 가해졌을 때의 확산 속도는 다음과 같은 식(1)으로 나타낼 수 있다. 여기서 a 는 jump distance이고, ν 는 vibrating frequency, 그리고 ΔV_a 는 activation volume of jump atom이다.

$$\left[\frac{\partial \ln(D/a^2\nu)}{\partial P} \right]_T = -\frac{\Delta V_a}{RT} \quad (1)$$

식(1)에 의하면 압력이 증가하면 diffusivity는 감소하게 된다. 따라서 압축 응력이 가해지게 되면 확산 속도가 느려지게 되어 상분리가 느리게 일어나고, 반대로 인장 응력이 가해지면 확산 속도가 증가하여 상 분리가 빠르게 일어남으로써 결정화가 빠르게 진행됨을 알 수 있다.

4. 결론

과냉각 액상 구역에서 압축·인장시 Cu기 비정질 합금의 결정화 거동을 Gleeble tester를 이용하여 실험 후 DSC, XRD, Nano-beam 분석을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ 비정질 합금은 열처리 초기에 2개의 Cu-rich 비정질 상과 Cu-poor 비정질상으로 상분리가 일어나며, 열처리 시간이 증가함에 따라 Cu-rich 비정질 상에서 $Cu_{51}Zr_{14}$ 상이 생성된다.

(2) 과냉각 액상 구간에서 열처리시 확산 속도가 느려지게 되어 상분리가 느리게 일어나고, 반대로 인장 응력이 가해지면 확산 속도가 증가하여 상 분리가 빠르게 일어남으로써 결정화가 빠르게 진행된다.

후 기

본 연구는 지식경제부 차세대기술개발사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] J.A. Inoue, Acta Mater. 48 (2000) 279.
- [2] T.G. Nieh, J. Wadsworth, C.T. Liu, T. Ohkubo, Y. Hirotsu, Acta Mater. 49 (2001) 2887.
- [3] D.H. Bae, H.K. Lim, S.H. Kim, D.H. Kim, W.T. Kim, Acta Mater. 50 (2002) 1749.
- [4] Q. Wang, S. Gravier, J.J. Blandin, J.M. Pelletier, J. Lu, Mater. Sci. Eng. A 435-436 (2006) 405.
- [5] H.J. Kim, J.K. Lee, S.Y. Shin, H.G. Jeong, D.H. Kim, J.C. Bae, Intermetallics. 12 (2004) 1109.