

비정질 합금의 소성 증가 방법에 대한 연구

박경원¹ · 이창면¹ · 이광복¹ · 이제철[#]

A Study on the Methodology of the Plasticity Enhancement of Amorphous Alloys

K. W. Park, C. M. Lee, K. B. Lee, J. C. Lee

(Received May 8, 2008)

Abstract

This study demonstrates that preloading via the elastostatic compression imposed on amorphous alloys at room temperature induces homogeneous plastic strain associated with structural disordering. This structural disordering causes disorder, which at room temperature creates excess free volume and in turn enhances the plasticity. In this study, we investigated the effects of various parameters, such as stress level, flow rate and preloading time, on the degree of the structural disordering at room temperature. On the basis of the present findings, we proposed a method of enhancing the plasticity of amorphous alloys.

Key Words : Amorphous Alloy, Structural Disordering, Free Volume, Atomic Packing Density, Plasticity Enhancement

1. 서 론

비정질 합금에 하중을 가하면 느슨하게 충전되어 있는 영역에서 우선적으로 전단변형이 일어나며, 변형된 영역들이 모여서 하나의 전단띠를 형성한다. 이러한 전단띠의 생성 기구는 벌크 비정질 합금의 거시적인 소성이 국부적인 영역에서의 원자들의 이동의 용이성과 관련됨을 보여준다. 따라서, 비정질 합금의 소성을 증가시키기 위해서는 원자들의 이동이 용이한 구조, 즉 ‘열린구조’를 갖는 합금을 제작할 필요가 있다.

열린구조를 갖는 합금을 제작함으로써 소성을 향상시키는 방법으로는 크게 합금설계법과 기계적인 후처리 법, 두 가지가 있다. 이중 합금설계법의 원리는 합금의 주원소와 혼합열의 차가 큰 원소를 첨가함으로써 원자 수준의 상분리를 유도하는 것이다[1~4]. 기계적인 후처리 법은 비정

질합금에 전단응력을 가하면 구조적인 무질서화가 일어나며, 이로 인하여 자유부피가 생성되어 합금의 소성이 향상된다는 사실을 바탕으로 한다. 이러한 방법으로는 냉간압연[5~7], 전단가공법[8], 중성자 조사[9], 쇼트 피닝 등이 있다.

최근, 저자들은 상온 및 항복강도보다 낮은 응력에서도 비정질 합금에 가해진 전단응력에 의하여 구조적인 무질서화가 일어날 수 있음을 관찰하였다. 이러한 구조적인 무질서화 과정은 하중을 제거하더라도 회복되지 않으며, 자유부피의 생성을 수반한다. 이러한 실험 결과는 비정질 합금의 소성이 상온의 탄성정하중에 의해서도 증가될 수 있음을 시사한다. 따라서, 본 연구에서는 상온에서 탄성정하중을 가하는 과정 중에 다양한 공정 변수(σ , $\dot{\epsilon}_v$, t)들이 소성에 미치는 영향을 알아보았다. 이를 바탕으로 비정질 합금의 상온 소성을 향상시킬 수 있는 방법을 제안하였다.

1. 고려대학교 신소재공학과

교신저자 : 고려대학교 신소재공학과,

E-mail: jcleee001@korea.ac.kr

2. 실험 방법

균일변형 과정 중 일어나는 구조적인 변화에 미치는 공정 변수들의 영향을 알아보기 위하여, Cu-Zr 이원계 합금에서 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 와 $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 두 가지 합금을 모델 합금으로 선택하였다. 모델 합금은 화학조성에 맞도록 계량하여 잉곳을 제작한 후, 잉곳을 구리몰드에 흡입주조하여 봉상 시편 ($\Phi 1\text{mm} \times h50\text{mm}$)을 제작하였다. 이를 다시 지름과 높이가 $\Phi 1\text{mm} \times h2\text{mm}$ 인 시편으로 가공한 후 항복강도 이하의 압축응력(이후 '탄성정하중'이라고 함)으로 상온에서 2~24시간 동안 유지하였다. 탄성정하중을 가한 합금의 압축-변형거동의 변화는 상온압축시험($\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)으로 측정하였으며, 합금 내의 상대적인 자유부피 분율은 시차주사열량계(DSC, Perkin-Elmer DSC7)를 이용하여 40K/min의 승온속도로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 1은 주조상태의 $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 비정질 합금에 항복강도의 90%에 해당하는 정하중을 상온에서 가한 후 다시 응력을 제거하는 동안 시간에 따라 기록한 변형이력 곡선이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 비정질 합금의 탄성변형은 각각 완전탄성(ϵ_E), 의탄성(ϵ_A) 및 점탄성(ϵ_V)의 성분으로 구성된다. 여러 가지 변형 성분 중, 완전탄성 및 의탄성에 의한 변형은 응력을 제거하면 회복된다. 이와 반면에 점탄성에 의한 변형은 비가역적이며, 응력을 제거하더라도 영구변형(ϵ_V)을 유발한다. 이러한 상온 탄성정하중에 의한 영구 변형은 전단파의 생성을 수반하지 않기 때문에, 균일변형이라고 할 수 있다. 이때 이 변형은 구조적인 무질서화에 의한 것이며, 자유부피의 생성을 수반한다. 따라서, 응력, (σ), 변형률 속도 ($\dot{\epsilon}_V$)와 하중을 가한 시간 (t)이 자유부피 생성량에 미치는 영향을 알아보고, 이것이 상온소성에 미치는 영향을 논의해보았다.

3.1 응력의 영향

탄성정하중 과정에서 응력이 자유부피의 생성에 미치는 영향과 이것이 합금의 소성에 미치는 영향을 알아보았다. 이 실험에서는 $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 를 모델 합금으로 선택하였다. 이는 $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 가 가장 조밀한 충전 구조(또는 가장 낮은 자유부피 분율)와

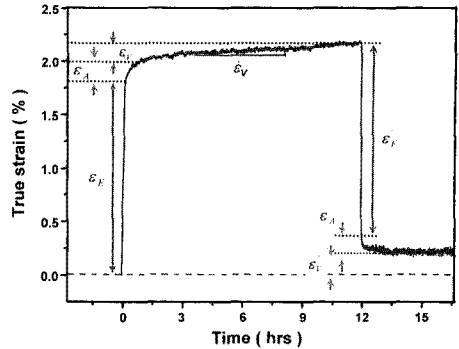


Fig. 1 Typical strain-time response of $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ recorded during a loading-unloading cycle at the preloading level of 90% of its global yield strength

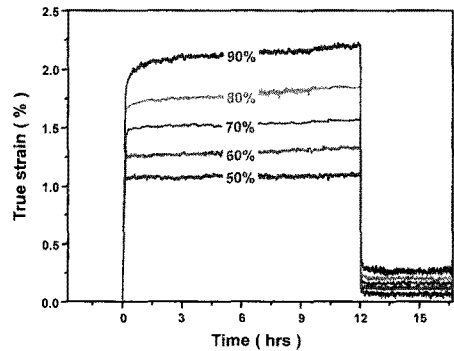


Fig. 2 Various strain responses measured during the loading-unloading at 50~90% of the global yield strength of $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$

낮은 소성을 나타내기 때문에[10~11], 생성된 자유부피가 소성 증가에 미치는 영향을 알아보기에 용이하기 때문이다.

Fig. 2는 $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 의 항복강도의 50~90%에 해당하는 하중을 상온에서 12시간 가할 때의 변형이력곡선이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 응력이 높을수록 균일변형률 속도가 증가하며, 영구변형량도 높다. 이러한 영구변형은 구조적인 무질서화에 의한 것이며, 이 결과 자유부피가 생성된다[12]. 따라서, 자유부피량을 측정함으로써 무질서화 정도를 평가하였다.

본 연구에서는 자유부피를 측정하는 여러 가지 방법 중, DSC를 이용하였다. 이 방법은 비정질 합금을 유리전이온도 이하로 가열할 때 방출하는 열량이 합금의 자유부피양과 비례한다는 사실에 근거를 둔다[13~15]. Fig. 3(a)는 주조상태의 시편과 정하중을 가한 시편의 DSC 열분석 곡선이다. 상

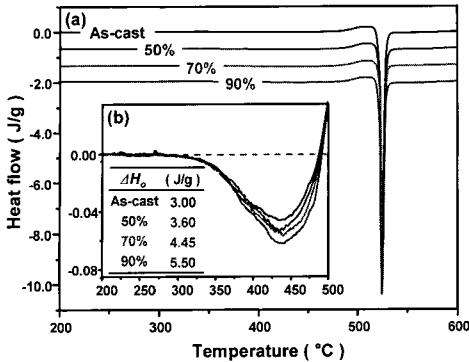


Fig. 3 (a) DSC thermograms recorded from the as-cast and preloaded $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ samples. (b) Magnified view of the thermograms below T_g

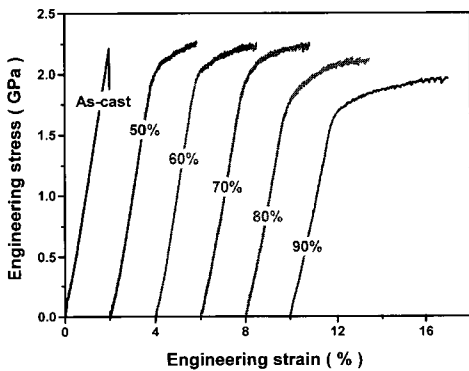


Fig. 4 Variation in the flow curves of the as-cast and preloaded $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ amorphous alloys subjected to various preloading levels.

대적인 자유부피양을 비교하기 위하여 유리전이 온도 부근을 확대하여 Fig. 3(b)에 다시 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 정하중을 가한 시편의 발열량은 주조상태의 시편에 비해 더 큰 값을 가지며, 그 크기는 하중의 크기가 커질수록 증가하는 것을 확인하였다.

Fig. 4는 주조상태의 시편과 서로 다른 응력에서 정하중을 가해준 $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 시편에 대한 공칭 응력-변형 곡선을 비교한 결과이다. 여기서 알 수 있듯이, 하중의 크기가 증가할수록 소성변형량의 크기는 0에서 5.2%로 크게 증가하였다. 이러한 결과는 탄성정하중이 비정질 합금의 소성을 증가시킬 수 있음을 보여주며, 이는 다양한 응력에서의 탄성정하중에 의하여 생성된 자유부피에 기인한 것이라고 생각된다.

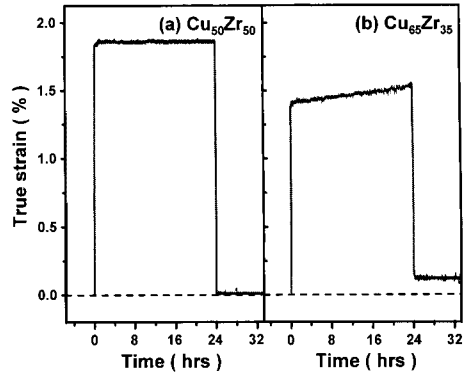


Fig. 5 Strain responses recorded from the as-cast samples of (a) $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ and (b) $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ during the elastostatic compression

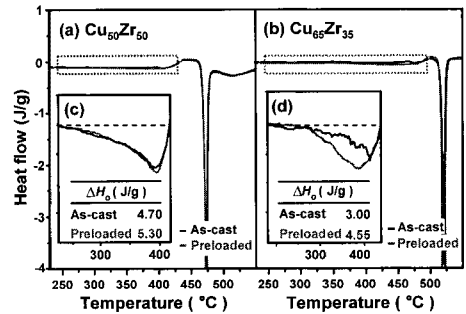


Fig. 6 Variations in the exothermic heat of the as-cast and preloaded $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ and $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ samples

3.2 변형을 속도의 영향

Fig. 1과 2로부터 영구변형량은 균일변형속도 (ϵ_y)와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. 균일 변형에 의해 자유부피가 생성됨으로써 원자간 거리가 증가된다. 이때 증가할 수 있는 원자간 거리가 제한되어 있기 때문에, 초기 원자간 거리가 작을수록(원자충진률이 높을수록) 증가될 수 있는 원자간 거리가 더 클 것이라고 예측된다. 따라서, 원자충진률에 따라 균일변형률 속도의 차이가 있을 것이라는 가정하에 원자충진률이 뚜렷하게 다른 합금, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 과 $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 를 모델합금으로 선택하였다[10~11].

선택된 모델합금은 상온의 동일한 응력, 1.44 GPa하에서 24시간 동안 유지하였다. 1.44GPa은 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ (σ_y , ~1.6GPa)와 $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ (σ_y , ~2.2GPa)의 항복강도의 90과 65%에 해당하는 응력이다. Fig. 5는 주조상태의 두 모델합금에 탄성정하중을 인가하는 동안의 변형이력곡선이다. 그림에서 볼 수 있

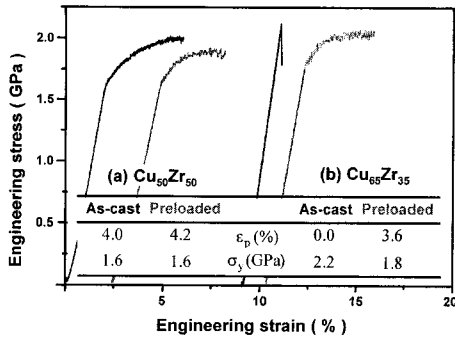


Fig. 7 Variations in the flow behaviors of the as-cast and preloaded Cu₅₀Zr₅₀ and Cu₆₅Zr₃₅ samples

듯이, 영구변형량 및 균일변형률 속도는 합금의 원자충진률에 따라 크게 다르며, 원자충진률이 높은 합금(Cu₆₅Zr₃₅)이 충진률이 낮은 합금(Cu₅₀Zr₅₀)보다 커짐을 확인하였다.

Fig. 6(a)와 (b)는 두 모델합금의 주조상태의 시편과 정하중을 가한 시편으로부터 기록한 DSC 열분석곡선이다. 이것의 유리전이온도 부근을 확대하여 Fig. 6(c)와 (d)에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 정하중을 가한 시편의 발열량은 원자충진률이 높은 합금, Cu₆₅Zr₃₅에서 더 크게 증가하였음을 알 수 있었다.

Fig. 7은 주조상태의 Cu₅₀Zr₅₀과 Cu₆₅Zr₃₅의 공칭 응력-변형곡선을 정하중을 가한 시편의 그것과 비교한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 탄성정하중 후에 Cu₆₅Zr₃₅의 소성은 크게 증가한 반면, Cu₅₀Zr₅₀은 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. 이러한 사실은 원자충진률이 높은 합금에서 더 많은 구조적인 무질서화가 일어났음을 보여주며, 이는 Fig. 5와 6의 결과를 뒷받침한다.

3.3 시간의 영향

탄성정하중 시간이 비정질 합금의 소성 증가에 미치는 영향을 알아보기 위하여 가장 높은 원자충진률을 나타내는 Cu₆₅Zr₃₅를 다시 모델합금으로 선택하였다. 선택된 모델합금은 합금의 항복강도의 90%에 해당하는 하중에서 2~24시간 동안 탄성정하중을 가하였다.

Fig. 8(a)는 정하중을 가한 시간에 따른 자유부피 분율의 변화를 나타낸 것이다. 자유부피의 분율은 초기에는 점차 증가하다가 5시간 이후에 급격히 증가하였으며, 12시간 이후에는 일정값에 수렴하는 것을 확인하였다. 다양한 시간 동안 정하중을

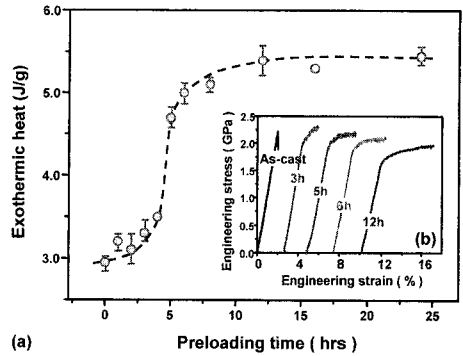


Fig. 8 Variations of (a) the exothermic heat (b) flow behaviors measured as a function of the preloading time

가한 시편에 대한 공칭 응력-변형 곡선을 Fig. 8(b)에 나타내었다. 탄성정하중을 가한 시간이 증가할수록, 소성은 점차 증가하였다.

4. 결론

상온의 탄성응력에서 탄성정하중을 가하면 영구변형이 일어나며, 이러한 영구변형에 의해 자유부피가 생성된다. 이때, 자유부피 생성은 가해진 하중, 합금의 균일변형률 속도, 하중이 가해진 시간과 관계되며, 비정질 합금의 소성을 증가시킨다. 따라서, 탄성정하중 인가법은 비정질 합금의 소성을 증가시키는 방법으로 제안될 수 있다.

후기

본 연구는 한국학술진흥재단(D00393(I00701))의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] K. H. Kim, S. W. Lee, J. P. Ahn, E. Fleury, Y. C. Kim, J. C. Lee, 2007, A Cu-based Amorphous Alloy with a Simultaneous Improvement in Its Glass Forming Ability and Plasticity, *Met. Mater. Inter.*, Vol. 13, pp. 21~25.
- [2] S. C. Lee, M. Y. Huh, H. J. Kim, J. C. Lee, 2008, Extraordinary plasticity of an amorphous alloy based on atomistic-scale phase separation, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 485, pp. 61~65.
- [3] J. C. Oh, T. Ohkubo, Y. C. Kim, E. Fleury, K. Hono,

- 2005, Phase separation in $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ bulk metallic glass, *Scripta Mater.*, Vol. 53, pp. 165~169.
- [4] S. W. Lee, S. C. Lee, Y. C. Kim, E. Fleury, J. C. Lee, 2007, Design of a bulk amorphous alloy containing Cu-Zr with simultaneous improvement in glass-forming ability and plasticity, *J. Mater. Res.*, Vol. 22, pp. 486~492.
- [5] J. S. Park, H. K. Lim, J. H. Kim, H. J. Chang, W. T. Kim, D. H. Kim, E. Fleury, 2005, In situ crystallization and enhanced mechanical properties of the $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ alloy by cold rolling, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 351, pp. 2142~2146.
- [6] Y. Yokoyama, 2003, Ductility improvement of Zr-Cu-Ni-Al glassy alloy, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 316, pp. 104~113.
- [7] Q. P. Cao, J. F. Li, Y. H. Zhou, A. Horsewell, J. Z. Jiang, 2006, Effect of rolling deformation on the microstructure of bulk $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ metallic glass and its crystallization, *Acta Mater.*, Vol. 54, pp. 4373~4383.
- [8] C. M. Lee, S. C. Lee, S. Y. Shin, N. J. Kim, J. C. Lee, 2008, Improvement of the plasticity of bulk amorphous alloys via a low-angle shear-deforming process, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 487, pp. 400~404.
- [9] I. Skorvanek, R. Gerling, T. Graf, M. Fricke, J. Hesse, 1994, Neutron Irradiation Effects on the Structural, Magnetic and Mechanical Properties of Amorphous and Nanocrystalline $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 30, pp. 548~551.
- [10] J. C. Lee, K. W. Park, K. H. Kim, E. Fleury, B. J. Lee, M. Wakeda, Y. Shibutani, 2007, Origin of the plasticity in bulk amorphous alloys, *J. Mater. Res.*, Vol. 22, pp. 3087~3097.
- [11] K. W. Park, J. I. Jang, M. Wakeda, Y. Shibutani, J. C. Lee, 2007, Atomic packing density and its influence on the properties of Cu-Zr amorphous alloys, *Scripta Mater.*, Vol. 57, pp. 805~808.
- [12] S. J. Lee, B. G. Yoo, J. I. Jang, J. C. Lee, 2008, Irreversible Structural Change Induced by Elastostatic Stress imposed on an Amorphous Alloy and Its Influence on the Mechanical Properties, *Met. Mater. Inter.*, Vol. 14, pp. 9~14.
- [13] A. Van den Beukel, J. Sietsma, 1990, The glass transition as a free volume related kinetic phenomenon, *Acta Mater.*, Vol. 38, pp. 383~389.
- [14] Bhowmick, R. Raghavan, K. Chattopadhyay, U. Ramamurty, 2006, Plastic flow softening in a bulk metallic glass, *Acta Mater.* Vol. 54, pp. 4221~4228.
- [15] Q. K. Li, M. Li, 2006, Atomic scale characterization of shear bands in an amorphous metal, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, pp. 241903.