

벌크 비정질 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 합금의 고온 압축 변형 특성

이광석* · 하태권* · 안상호** · 장영원*

(2001년 10월 9일 접수)

High Temperature Compressive Deformation Behavior of the Bulk Metallic Glass Zr-Ti-Cu-Ni-Be Alloy

K. S. Lee, T. K. Ha, S. H. Ahn and Y. W. Chang

Abstract

It is well known that a multicomponent $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass alloy shows good bulk glass forming ability due to its high resistance to crystallization in the undercooled liquid state.¹⁾ DSC and XRD have been performed to confirm the amorphous structure of the master alloy. To investigate the mechanical properties and deformation behavior of the bulk metallic $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy, a series of compression tests has been carried out at the temperatures ranging from 351°C to 461°C and at the various initial strain rates from $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ to $2 \times 10^{-2} s^{-1}$. Three types of nominal stress-strain curves have been identified such as linear stress-strain relationship meaning fracture at maximum stress, plastic deformation including stress overshoot and steady-state flow, plastic deformation without stress overshoot depending on the strain rate and test temperature. Also DSC analysis for the compressed specimens was carried out to investigate the change of structure, thermal stability and crystallization behavior for the various test conditions.

Key Words : $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$, Bulk Metallic Glass, Plastic Deformation, Stress Overshoot

1. 서론

1960년 Duwez 등이 공정 조성을 갖는 Au-Si 액상의 급속 응고를 통해 처음으로 비정질 합금을 발견한 이래로,⁽²⁾ 많은 연구자들에 의해 비정질 합금의 구조와 물성에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다. 이 중 기계적 성질 및 소성 변형 거동 측면에서는 탄성적으로 매우 강인

하면서도 일반 유리처럼 취약하지 않고 상당한 소성 변형 능력을 보이는 현상이 가장 흥미로운 점이다.⁽³⁾ 즉 고강도를 유지하면서 동시에 고인성 특성을 갖는 우수한 재료라는 점에서 그 연구의 필요성이 증가하고 있다. 반면에 이러한 비정질 합금의 기계적 성질 및 소성 변형 거동은 그 연구가 시기적으로도 가장 늦게 시작되었을 뿐만 아니라 많은 부분이 아직도 현상학적인 자료 정리

* 포항공과대학교 항공재료연구소
** 포항산업과학연구원 재료공정연구소

의 단계를 넘지 못하고 있는데, 그 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. 비정질 합금이 처음으로 발견된 이후 1980년대 후반까지 연구의 대상이 되었던 비정질 형성 합금계들은 대부분 비정질 형성을 위한 임계 냉각속도가 10^6 K/s 전후였고, 따라서 atomization, drop tube법, melt spinning, splat quenching 등과 같이 급랭 응고가 가능한 제조 공정을 통해서만 비정질 합금을 얻을 수 있었으며, 이는 필연적으로 열 방출이 쉬운 분말, 리본, 박판과 같은 1, 2차원적인 시편 형상의 획득으로 이어지게 되었다. 리본이나 박판 비정질 합금의 경우 두께가 대략 15 ~ 60 μ m 정도밖에 되지 않았기 때문에 정확한 기계적 시험법을 적용하고 해석하는데 어려움이 많을 수밖에 없었고,⁴⁾ 또한 정량적인 재현성을 확보하기도 힘들었다.

따라서 현재까지 알려진 탁월한 비정질 합금의 기계적 특성을 이용하기 위해서는 비정질 합금의 벌크화가 필수적이고, 이를 위해서 몇몇 연구자들이 급랭이 아닌 서냉으로도 벌크 비정질 금속의 제조가 가능한 합금계의 개발에 주력하여 왔다. 1990년 이래로 일본과 미국 등에서 단순히 동몰드에 액상 합금을 주입만 하여도 벌크 비정질 합금이 얻어지는 새로운 합금계가 개발되고 있는데, 대표적으로 1991년에 A. Inoue 등⁵⁾이 Mg-Cu-Y 벌크 비정질 합금의 제조에 성공하였고, 1993년에는 W. L. Johnson 등¹⁾이 Zr-Ti-Ni-Cu계에 Be를 첨가하여 1.2 K/s 정도의 냉각 속도만으로도 벌크 비정질 합금을 제조할 수 있는 합금계를 개발하여 세계의 주목을 받고 있으며, 특히 Zr계의 경우 최근까지도 높은 열적 안정성을 갖는 다양한 합금계가 개발되고 있다.⁽⁶⁻⁹⁾ 이와 같이 벌크화가 가능한 합금계의 개발로 인해 우수한 물성을 갖는 비정질 합금의 구조 및 기능성 재료로의 다양한 응용이 가능하게 되었고, 따라서 골프 클럽 헤드, 자동차, 항공기의 부품, 납시대, 자전거 등 고부가가치 제품의 소재로 이미 이용되거나 개발되고 있는 상황이다.

비정질 합금의 장점 중 하나가 주조나 다이캐스팅 등을 통한 near-net shape로의 제조가 가능하다는 점에 있지만, 구조용 재료 혹은 고부가가치 재료로 활용되기 위해서는 얻어진 벌크 비정질 합금의 재가공은 필수적이다. 비정질 합금이 유리 천이 온도 부근에서 큰 점성 특성을 바탕으로 높은 성형성을 가지는 점에 주목하여,⁽¹⁰⁻¹³⁾ 본 연구에서는 높은 비정질 형성능을 가지는 벌크 비정질 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 합금의 압축 시험을 통해 유리 천이 온도 근방에서의 소성 변형 현상을 확인하고, 초기 변형률 속도와 온도 조건이 기계적 성질과 변형 거동에 미치는 영향을 확인하였다. 또한 압축 이전과 압축 이후의 시편의 열분석을 통해 압축 변형 이후 시편의 구

조 변화 및 열적 안정성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 합금은 두께가 3mm인 판상 형태의 벌크 비정질 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 합금으로, 미국의 Liquidmetal Technologies에서 제조한 것이며, 상온에서 1.9GPa의 항복 강도와 2% 정도의 탄성 변형을 갖는 등 매우 우수한 기계적 물성을 갖는 것으로 이미 보고된 바 있다.¹⁴⁾ 이 모합금의 비정질상은 X선 회절기(XRD)와 시차열분석기(DSC)를 이용하여 확인하였다.

모합금의 방전 가공 후 습식 연마를 통해 최종 치수가 $3 \times 3 \times 6$ mm인 압축 시편을 제작하였고, 합금계의 기계적 성질 및 변형 거동은 컴퓨터로 제어되는 Instron 형 시험기를 통해 확인하였는데, 하중이 많이 걸리기 시작하는 부분의 많은 데이터 확보를 위하여 HP 3456 DVM(digital voltmeter)을 통해 응력-변형률 곡선들을 얻었다. 과냉 액상 영역 전후에서의 시험 온도가 기계적 성질 및 변형 거동에 미치는 영향을 조사하기 위해 고정된 변형률 속도 조건에서 351, 371, 401, 431 및 461°C의 각기 다른 온도에서 압축 시험을 행하였다. 마찬가지로 변형률 속도가 기계적 성질 및 변형 거동의 변화에 미치는 영향을 조사하기 위해 같은 온도 조건에서 $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ ~ $2 \times 10^{-2} s^{-1}$ 범위 내의 각기 다른 변형률 속도로 압축 시험을 행하였다. 다양한 조건에서 압축 시험된 시편의 열적 안정성 변화, 결정화 유무 및 정도를 조사하기 위해 시차열분석기를 통해 열분석을 행하였다.

모든 압축 시험은 시험 온도까지 승온 후 30분 유지 후 시작하였고, 시험 조건에 따른 각 시편의 편의상의 명칭은 Table 1과 같이 정하였다. 또한 모든 시차 열분석 시험은 고정된 Ar 분위기 하에서 20K/min의 일정한 승온 속도로 행하였고, 열분석 곡선으로부터 유리 천이 온도(T_g), 결정화 개시 온도(T_x), 과냉각 액체 영역($\Delta T_x = T_x - T_g$) 등의 정보를 확인하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 압축 시험을 통한 기계적 성질 및 변형 거동

Fig. 1(a) 과 Fig. 1(b)는 각각 벌크 비정질 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 모합금의 DSC 곡선과 X-선 회절 도형으로, 모합금의 비정질 단상은 Fig. 1(a)의 뚜렷한 유리 천이 현상에 이은 결정화 발열 피크의 존재와 Fig. 1(b)

의 전형적인 halo 피크로부터 확인할 수 있다. 물론 Fig. 1(b)의 X-선 회절 도형에서는 결정상의 존재를 나타내는 어떠한 다른 회절 피크도 나타나지 않았다.

Table 1 Designation of the specimens with various experimental conditions used in this study

T(°C) e(s ⁻¹)	below T _g	supercooled liquid range			above T _x
	351	371	401	431	461
2 × 10 ⁻⁴	A351	A371	A401	A431	A461
5 × 10 ⁻⁴	B351	B371	B401	B431	B461
2 × 10 ⁻³	C351	C371	C401	C431	C461
2 × 10 ⁻²	D351	D371	D401	D431	D461

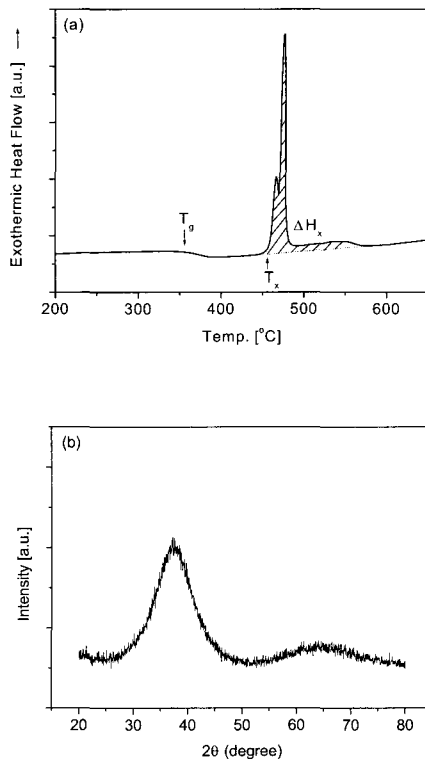


Fig. 1 (a) DSC curve and (b) XRD pattern taken from fully amorphous Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} alloy

Fig. 2(a)는 시험 온도를 351°C ~ 461°C 사이에서 변화시켜 가면서 초기 변형률 속도 2 × 10⁻⁴s⁻¹로 최대 35% 까지 압축 시험한 결과를 공칭 응력 - 공칭 변형률의 관계로 나타낸 결과이다. 시험 온도가 T_g보다 약간 낮은 A351의 경우 6.14% 압축 변형시 1073MPa 가량의 최대 응력이 나타난 이후 11.33%까지는 압축 변형이 진행됨에 따라 강도가 떨어지다가 압축 변형이 더 진행되면서 다시 강도가 증가하는 현상을 보였다. 이렇게 stress overshoot, yield drop 및 steady state flow를 거치는 압축 변형 거동은 A371의 경우도 마찬가지이나, A351에 비해 소성 변형에 필요한 유동 응력이 절반 이하로 급격히 감소하는 현상을 보였다. 이는 Zr계 벌크 비정질 합금을 3 × 10⁻⁴s⁻¹ 이하의 느린 초기 변형률 조건으로 T_g 근방에서 압축 시험할 때, 소성 변형에 필요한 유동 응력이 온도에 매우 민감하게 변한다는 기존의 연구 결과와 일치한다.¹³⁾ 이와는 달리, 과냉 액상 영역의 중간 온도에 해당하는 401°C 이상의 시험 온도에서는 steady state flow 현상만 존재하는 현상을 확인할 수 있다. 특히 A401의 경우 아주 작은 하중으로도 쉽게 변형이 진행되는데, 이는 401°C, 2 × 10⁻⁴s⁻¹의 시험 조건에서 점성 유동 현상이 가장 쉽게 일어나는 것으로 해석할 수 있다. 431°C 이상의 온도에서는 다시 최대 응력이 증가하게 되고, A461의 경우 상당히 높은 유동 응력을 변형 전반에 걸쳐 보여주고 있는데, 이는 T_x 이상의 시험 온도에서 상당한 결정화를 수반하기 때문이다. 전반적으로 과냉 액상 영역 내의 온도에서는 변형에 필요한 응력이 450MPa 미만으로도 충분하지만, 과냉 액상 영역보다 낮거나 높은 온도에서는 변형에 필요한 응력이 매우 높아지는 사실을 확인할 수 있다.

Fig. 2(b)는 시험 온도를 351°C ~ 461°C 사이에서 변화시켜 가면서 초기 변형률 속도 2 × 10⁻²s⁻¹로 최대 35% 까지 압축 시험한 결과이다. D351, D371, D461은 모두 소성 변형 없이 최대 응력에 도달한 후 바로 과과 현상을 보이나, D401과 D431은 stress overshoot, yield drop 및 steady state flow를 거치는 압축 변형 거동을 보였다. 이는 초기 변형률 속도가 10⁻²s⁻¹ order로 빠른 경우 과냉 액상 영역의 중간 부근에 해당하는 온도 조건에서만 상당한 소성 변형 거동을 겪을 수 있다는 사실을 의미한다. 또한 Fig. 2(a)의 A401, A431의 응력-변형률 곡선과 Fig. 2(b)의 D401, D431의 응력-변형률 곡선을 비교해 보면, 과냉 액상 영역의 중간 부근에 해당하는 온도 조건에서도 초기 변형률 속도가 빨라지면서 소성 변형을 위해 필요한 유동 응력이 매우 높아지는 현상을 확인하였다.

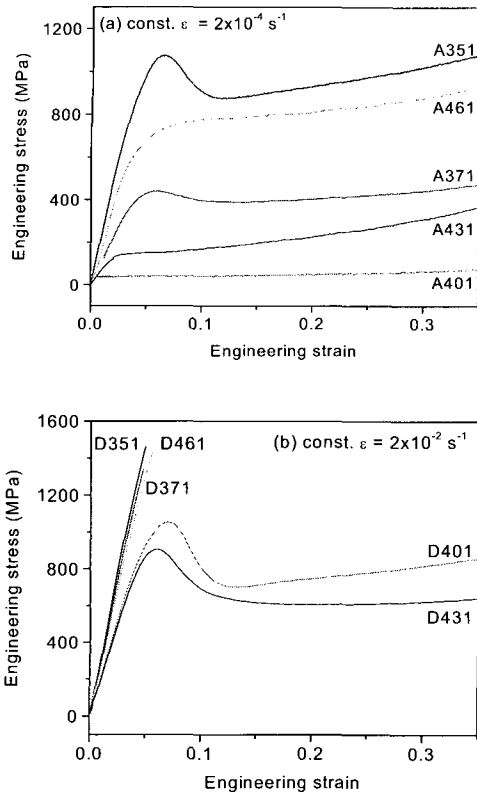


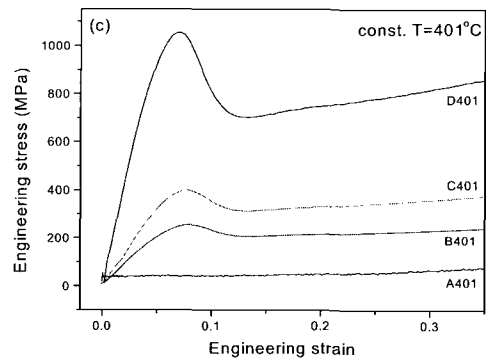
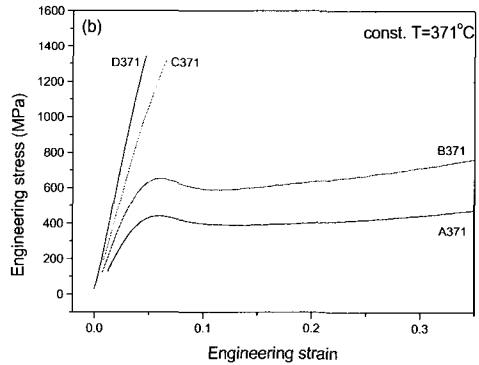
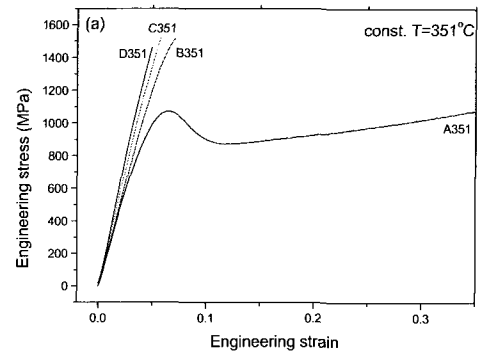
Fig. 2 The nominal compressive stress-strain curves obtained at various temperatures at the initial strain rate of (a) $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and (b) $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Fig. 3(a)는 351°C에서 각기 다른 초기 변형률 속도 조건으로 압축 시험한 공칭 응력 - 공칭 변형률 곡선들로, 초기 변형률 속도가 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 인 A351의 경우 파괴 없이 소성 변형을 겪으나 초기 변형률 속도가 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 보다 빠른 B351, C351, D351의 경우는 소성 변형 없이 최대 응력에서 파괴가 일어나는 현상을 확인할 수 있다.

Fig. 3(b)는 371°C에서 각기 다른 초기 변형률 속도 조건으로 압축 시험한 공칭 응력 - 공칭 변형률 곡선들로, A371과 B371은 stress overshoot, yield drop 및 steady state flow를 거치는 비슷한 변형 거동을 보이나, 초기 변형률 속도가 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 보다 빠른 C371, D371의 경우 소성 변형 없이 최대 응력에서 파괴가 일어났다.

반면에 과냉 액상 영역의 중간 지점에 해당하는 401°C, 431°C에서는 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 범위의 초기 변형률 속도 조건에서 파괴 없이 35%의 압축 변형이 진행되는 현상을 Fig. 3(c) 및 Fig. 3(d)에서 확인할 수 있다. 401°C에서 압축 시험한 경우 초기 변형률 속도가 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 보다 빠른 B401, C401, D401의 경우 전형적인

stress overshoot 현상을 보이며, 초기 변형률 속도가 빠를수록 stress overshoot 현상이 더욱 두드러지게 나타남과 동시에 최대 응력 또한 증가하는 현상을 Fig. 3(c)로부터 확인할 수 있다. 반면 시험 온도가 431°C일 때는 $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 의 빠른 초기 변형률 속도 조건에서만 stress overshoot 현상을 보이고, 이보다 초기 변형률 속도가 낮은 A431, B431, C431의 경우 거의 유사한 변형 거동을 보임을 Fig. 3(d)로부터 확인할 수 있다.



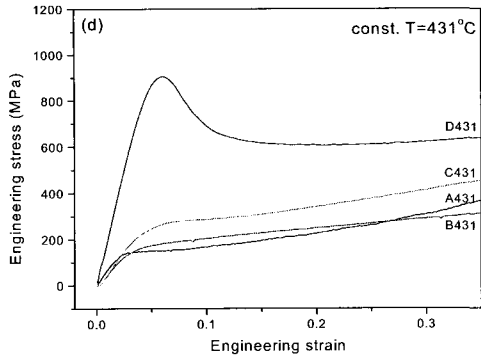


Fig. 3 The nominal stress-strain curves under the various initial strain rates at (a) 351°C, (b) 371°C, (c) 401°C and (d) 431°C

3.2 압축 이후 시편의 열분석 결과

압축 이전의 모합금은 비정질 단상 합금이나, 결정화 온도 근방의 온도에서 대기 중에 장시간 노출된 상태로 기계적인 변형을 겪게 되면 어느 정도 결정화가 진행되어 구조 변화를 수반하게 된다. 시험 온도를 351°C ~ 461°C 사이에서 변화시켜 가면서 초기 변형률 속도 $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ 및 $2 \times 10^{-2} s^{-1}$ 로 최대 35%까지 압축 시험한 시편의 DSC 곡선으로부터 얻은 T_g , T_x , ΔT_x 등의 열적 성질의 변화를 Table 2에 정리하였다. 여기서 ΔH_x 는 결정화에 필요한 총 결정화 엔탈피로, 결정화 개시 온도로부터 결정화가 끝나는 온도까지의 총 발열 피크의 면적을 구함으로써 알 수 있는데, 비정질 단상 모합금의 ΔH_x 값은 30.0cal/g으로, Fig. 1(a)의 빗금친 영역의 면적으로부터 측정할 수 있고, 나머지 시편들의 ΔH_x 값도 각 발열 피크의 면적을 측정하는 방법으로부터 확인하였다. 또한 % crystallization(이하 V_f)이란 고온 압축에 의해 생성된 결정상의 분율을 의미하고, 압축 이후 시편들의 ΔH_x 값을 비정질 단상 모합금의 ΔH_x 값과 비교하여 다음과 같은 관계식으로부터 구할 수 있다.

$$V_f = \frac{\Delta H_{x1} - \Delta H_{x2}}{\Delta H_{x1}} \times 100 (\%)$$

여기서 ΔH_{x1} 은 비정질 단상 모합금의 총 결정화 엔탈피, ΔH_{x2} 는 압축 이후 각시편의 총 결정화 엔탈피를 의미한다.

Table 2 Change in T_g , T_x , ΔT_x , ΔH_x , and V_f after compression with various test condition

	T_g (°C)	$T_{x, onset}$ (°C)	ΔT_x	ΔH_x (cal/g)	% crystallization, V_f	
As received	355	456	101	30.0	-	
AXXX	A351	355	456	101	29.5	1.7
	A371	357	436	79	29.1	3.0
	A401	359	423	64	24.4	18.7
	A431	-	438	-	11.8	60.7
	A461	-	478	-	1.9	93.7
BXXX	B351	355	456	101	29.2	2.7
	B371	357	439	82	28.8	4.0
	B401	358	425	67	24.0	20.0
	B431	-	455	-	13.0	56.7
	B461	-	474	-	4.2	86.0
CXXX	C351	355	455	100	29.3	2.3
	C371	357	434	77	28.9	3.7
	C401	360	428	68	25.2	16.0
	C431	-	453	-	18.5	38.3
	C461	-	473	-	4.4	85.3
DXXX	D351	355	456	101	29.4	2.0
	D371	357	434	77	29.6	1.3
	D401	360	427	67	26.2	12.7
	D431	360	418	58	22.0	26.7
	D461	-	474	-	4.4	85.3

Fig. 4(a)는 시험 온도를 351°C ~ 461°C 사이에서 변화시켜 가면서 초기 변형률 속도 $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ 로 최대 35%까지 압축 시험한 시편의 DSC 곡선이다. 첫 번째 결정화 발열 피크가 시작되는 온도를 각 시편의 결정화 개시 온도(T_x)로 보면, 시험 온도가 T_g 보다 낮은 A351의 경우 비정질 단상의 모합금의 DSC 곡선과 거의 차이가 없고, V_f 도 1.7%로 매우 낮다. 반면에 시험 온도가 T_g 보다 약간 높은 A371의 경우는 T_x 가 436°C로 첫 번째 결정화가 20K 낮은 온도에서 시작되었다. A431과 A461의 경우는 유리 천이 현상 자체가 나타나지 않았으며, V_f 도 각각 60.7 및 93.7%로 오히려 시편에서 결정상이 차지하는 분율이 비정질상이 차지하는 분율보다 높았다.

마찬가지로 Fig. 4(b)~Fig. 4(d)는 시험 온도를 351°C ~ 461°C 사이에서 변화시켜 가면서 각각 초기 변형률 속도 $5 \times 10^{-4} s^{-1}$, $2 \times 10^{-3} s^{-1}$, $2 \times 10^{-2} s^{-1}$ 로 최대 35%까지 압축 시험한 시편의 DSC 곡선으로, 시험 온도가 높을수록 T_g 가 증가하고, V_f 가 증가하는 현상은 그림 4(a)와 비슷하였다. 특이한 점은 초기 변형률 속도에 따라 431°C에서의 DSC 곡선의 형태가 달라진다는 사실인데, 371°C나 401°C의 DSC curve들에 존재하는 첫 번째 발열 피크들은 A431, B431, C431의 경우 존재하지 않으나, D431에는 여전히 남아있다. 그런데 Table 2를 보면 431°C에서는 D431만이 T_g 가 존재하고, 따라서 첫 번째 발열 피크가 의미하는 결정화가 이미 진행되어 첫 번째 발열 피크가 존재하지 않게 되면 비정질상의 열적 안정성이 저하되어 T_g 가 측정되지 않는다는 사실을 추론할 수 있다.

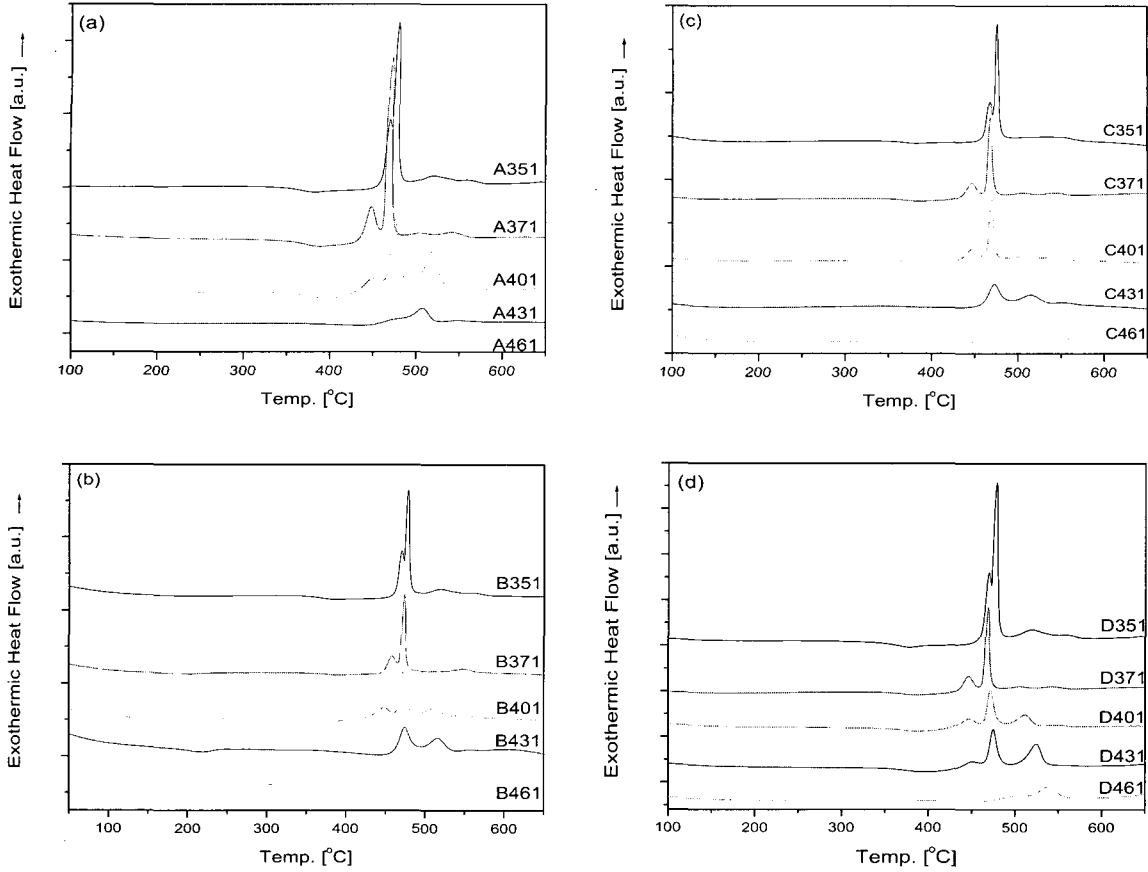


Fig. 4 DSC curves for the compression tested specimens obtained at various temperatures at the initial strain rate of (a) $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, (b) $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, (c) $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and (d) $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

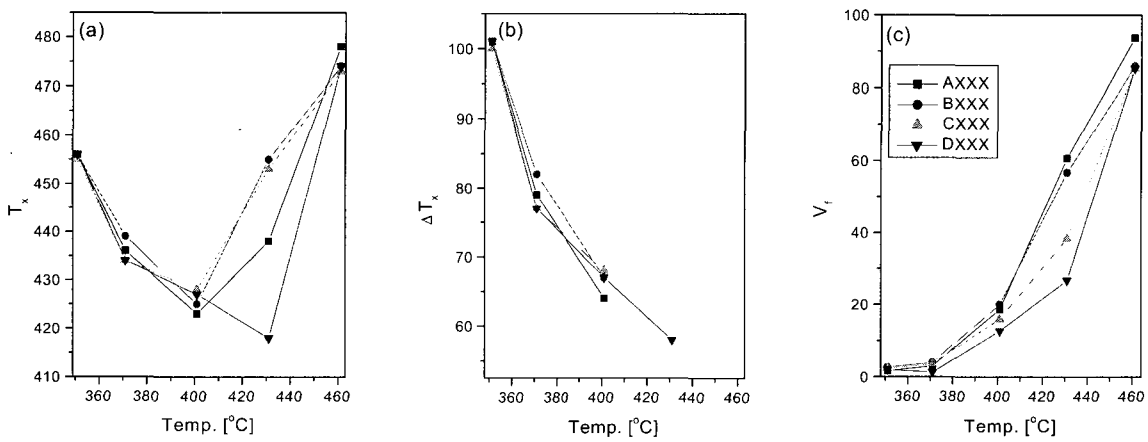


Fig. 5 Change in (a) T_x , (b) ΔT_x and (c) V_f as a function of compression temperature

압축 이후 시편의 열분석 결과로부터 알 수 있는 구조 및 열적 안정성의 변화는 Fig. 5와 같이 특징지을 수 있다. 우선 시험 온도가 461°C인 A461, B461, C461, D461 공히 결정화 개시 온도가 470°C 이상으로 과냉 액상 영역에서의 온도가 증가함에 따라 결정화 온도가 감소하는 경향을 따르지 않는데, 이는 모합금의 결정화 개시 온도인 456°C 이상에서 장시간 노출되어 첫 번째 발열 피크가 의미하는 결정화가 거의 다 진행되어 이에 의한 DSC 곡선에서의 발열 피크가 없어지기 때문이다. 이러한 경향은 Fig. 4 및 Fig. 5(a)로부터 확인할 수 있다. 또한 과냉각 액체 영역($\Delta T_x = T_x - T_g$)은 초기 변형률 속도에 관계없이 시험 온도가 높아질수록 감소하는데, 이는 시험 온도가 높아질수록 같은 초기 변형률 속도 조건에서 열적 안정성이 낮은 상태에서 변형을 겪게 된다는 사실을 의미하고, 이러한 경향은 Fig. 5(b)에서 확인할 수 있다. Fig. 5(c)는 압축 온도에 따른 결정화 분율의 변화를 보여주고 있는데, 압축 온도가 결정화 개시 온도 근방으로 높아지면 V_f 값이 급격히 증가하였다.

3.3 변형 거동과 열적 성질 변화의 상관 관계

압축 시험 결과 얻어진 응력-변형률 곡선들은 소성 변형 없이 최대 응력에서 파괴가 발생하는 선형 응력-변형률 곡선, stress overshoot와 steady-state flow를 포함하는 소성 변형 곡선, stress overshoot가 없는 소성 변형 곡선 등의 3가지 형태로 구분이 가능하다. 초기 변형률 속도가 $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ 로 느린 경우 351°C ~ 461°C의 시험 온도 범위에서 소성 변형을 겪으나, 초기 변형률 속도가 $5 \times 10^{-4} s^{-1}$ 보다 빠른 경우에는 과냉 액상 영역 밖인 351°C 및 461°C의 시험 온도에서는 소성 변형 없이 최대 응력에서 파괴가 발생한다. 시험 조건에 따른 변형 거동의 차이를 정리하면 Table 3과 같다.

Fig. 5(a)를 보면 431°C에서 압축한 후의 열적 성질 및 결정화 정도가 초기 변형률 속도에 따라 크게 변화함을 알 수 있는데, D431의 경우 결정화 개시 온도가 431°C까지 계속 감소하는데 비해 A431 ~ C431의 경우는 결정화 개시 온도가 431°C부터는 증가하기 시작하고, 그 차이도 20K 이상으로 매우 크다.

또한 Fig. 5(c)로부터 A431과 D431을 비교하면 승온 후 유지 시간은 30분으로 같았으나, 초기 변형률 속도의 차이로 인해 A431은 431°C에서 30분 이상 더 노출되어야 압축이 끝나는 반면 D431은 20초의 추가 노출로 압축이 끝나게 된다는 점이 다르므로, 이러한 노출 시간의 차이가 A431과 D431의 결정화 정도에 큰 차이를 야기하

게 된다. V_f 가 60.7%로 높아진 A431의 경우는 stress overshoot를 겪지 않는 소성 변형 거동을 보이는 반면 V_f 가 26.2%로 비교적 낮은 D431의 경우는 stress overshoot를 포함하는 변형 거동을 보이게 됨을 알 수 있다. 이러한 결과들을 종합해 볼 때, 소성 변형을 겪는 시험 조건에서 비정질 합금의 대표적인 변형 특성인 stress overshoot 현상을 갖기 위해서는 V_f 값이 어떠한 임계값 이하로 낮아야 한다는 사실을 유추할 수 있다.

Table 3 Different deformation behavior for the various test conditions

T(°C) e(s ⁻¹)	below	supercooled liquid			above
	T _g	range			T _x
	351	371	401	431	461
2×10^{-4}	SO	SO	SF	SF	SF
5×10^{-4}	BF	SO	SO	SF	BF
2×10^{-3}	BF	BF	SO	SF	BF
2×10^{-2}	BF	BF	SO	SO	BF

* BF : Brittle Fracture without plastic deformation
 SO : Plastic deformation including Stress Overshoot
 SF : Plastic deformation without stress overshoot (including Steady-state Flow)

4. 결론

(1) $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ 의 느린 초기 변형률 속도로 압축 시험한 결과, 351°C ~ 461°C의 시험 온도 범위에서 공히 소성 변형 현상을 관찰할 수 있었다. 반면 $2 \times 10^{-2} s^{-1}$ 의 빠른 초기 변형률 속도로 압축 시험한 결과, 351°C, 371°C, 461°C에서는 소성 변형 없이 최대 응력에서 파괴가 발생하나, 401°C, 431°C에서는 전형적인 stress overshoot, steady-state flow를 포함하는 소성 변형을 관찰할 수 있었다. 전반적으로 변형 거동 및 기계적 성질은 온도에 민감하게 변화하였다.

(2) 351°C에서 압축 시험한 결과, $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ 의 느린 초기 변형률 속도에서만 소성 변형이 관찰되었다. 반면 401°C, 431°C에서는 $2 \times 10^{-4} s^{-1} \sim 2 \times 10^{-2} s^{-1}$ 범위에 걸쳐 소성 변형을 관찰할 수 있고, 초기 변형률 속도가 증가할수록 변형에 필요한 응력이 높아지는 경향을 확인하였다. 온도 조건과 마찬가지로, 변형 거동 및 기계적 성질은 초기 변형률 속도에도 비교적 민감하게 변화하였다.

(3) 압축 이후 시편의 DSC 분석 결과, 과냉 액상 영역 안의 온도 구간에서는 시험 온도가 높을수록 결정화 개시 온도가 낮아지고 유리 천이 온도는 증가하여 과냉 각 액체 영역이 감소하게 되어, 열적 안정성이 저하되는 현상을 확인하였다. 반면에 461°C에서 압축 시험한 시편의 열분석 결과 결정화 개시 온도가 470°C 이상이었으며, 이는 T_x 이상의 온도에서의 고온 압축을 통해 첫 번째 결정화가 이미 진행되어 첫 번째 발열 피크가 사라지기 때문에 사료된다. 또한 인장 강도가 적정 결정화 분율을 가질 때 최대값을 보인다는 Han 등¹⁵⁾의 보고와 더불어, 변형 거동 또한 결정화 분율에 따라 변한다는 사실을 유추할 수 있다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 (KOSEF)의 목적 기초 (98-0300-01-01-3) 연구비 지원에 의해 이루어진 바 이에 감사드립니다. 또한 시편을 제공해 주신 Liquidmetal Technologies에도 감사드립니다.

참 고 문 헌

- (1) A. Peker and W. L. Johnson, 1993, "A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2} Ti_{13.8} Cu_{12.5} Ni_{10} Be_{2.5}$ ", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 63, pp. 23~42.
- (2) W. Klement, R. Willens and P. Duwez, 1960, *Nature*, Vol. 187, p. 869.
- (3) J. J. Gilman, 1975, "Mechanical behavior of metallic glasses", *J. Appl. Phys.*, Vol. 46, p. 1625.
- (4) C. A. Pampillo and H. S. Chen, 1974, "Compressive plastic deformation of a bulk metallic glass", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 13, p. 181.
- (5) A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama and T. Masumoto, 1991, "Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method", *Materials Transactions JIM*, Vol. 32, p. 609.
- (6) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, 1990, "Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region", *Materials Transactions JIM*, Vol. 31, p. 177.
- (7) T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto, 1991, "Amorphous Zr-Al-TM(TM=Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100K", *Materials Transactions JIM*, Vol. 32, p. 1005.
- (8) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, 1995, "Preparation of bulky amorphous Zr-Al-Co-Ni-Cu alloys by copper mold casting and their thermal and mechanical properties", *Materials Transactions JIM*, Vol. 36, p. 391.
- (9) X. H. Lin, W. L. Johnson and W. K. Rhim, 1997, "Effect of oxygen impurity on crystallization of an undercooled bulk glass forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al alloy", *Materials Transactions JIM*, Vol. 38, p. 473.
- (10) Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue and T. Masumoto, 1998, "Workability of the supercooled liquid in the $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ bulk metallic glass", *Acta Mater.*, Vol. 46, p. 253.
- (11) Y. Kawamura, T. Nakamura and A. Inoue, 1998, "Superplasticity in $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ metallic glass", *Scripta Mater.*, Vol. 39, p. 301.
- (12) T. G. Nieh, T. Mukai, C. T. Liu and J. Wadsworth, 1999, "Superplastic behavior of a Zr-10Al-5Ti-17.9Cu-14.6Ni metallic glass in the supercooled liquid region", *Scripta Mater.*, Vol. 40, p. 1021.
- (13) A. Reger-Leonhard, M. Heilmaier and J. Eckert, 2000, "Newtonian flow of $Zr_{35}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glassy alloys", *Scripta Mater.*, Vol. 43, p. 459.
- (14) H. A. Bruck, T. Christman, A. J. Rosakis and W. L. Johnson, 1994, "Quasi-static constitutive behavior of $Zr_{41.2} Ti_{13.8} Cu_{12.5} Ni_{10} Be_{2.5}$ bulk amorphous alloys", *Scripta Metall.*, Vol. 30, p. 429.
- (15) T. K. Han, S. J. Kim, Y. S. Yang, A. Inoue, Y. H. Kim and I. B. Kim, 2001, "Nanocrystallization and high tensile strength of amorphous Zr-Al-Ni-Cu-Ag alloys", *Metals and Materials International*, Vol. 7, p. 91.