

---



---

 논문
 

---



---

## 나노 준결정상으로 강화된 Ti계 벌크 비정질기지 복합재의 제조 및 기계적 특성 고찰

박진만 \* · 임가람 · 김태웅 · 손성우 · 김도향 †

준결정재료연구단 / 연세대학교 금속시스템공학과

\*Institute for Complex Materials / IFW-Dresden

## Fabrication and Mechanical Properties of Nanoquasicrystalline Phase Reinforced Ti-based Bulk Metallic Glass Matrix Composites

Jin-Man Park\*, Ka-Ram Lim, Tae-Eung Kim, Sung-Woo Sohn, and Do-Hyang Kim†

Center for Non-crystalline Materials / Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei University; Seoul 120-749, South Korea

\*Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden, Institute for Complex Materials, D-01171 Dresden, Germany

### Abstract

In-situ quasicrystalline icosahedral (I) phase reinforced Ti-based bulk metallic glass (BMG) matrix composites have been successfully fabricated by using two distinct thermal histories for BMG forming alloy. The BMG composite containing micron-scale I-phase has been introduced by controlling cooling rate during solidification, whereas nano-scale I-phase reinforced BMG composite has been produced by partial crystallization of BMG. For mechanical properties, micron-scale I-phase distributed BMG composite exhibited lower strength and plasticity compared to the monolithic BMG. On the other hand, nano-scale icosahedral phase embedded BMG composite showed enhanced strength and plasticity. These improved mechanical properties were attributed to the multiplication of shear bands and blocking of the shear band propagation in terms of isolation and homogeneous distribution of nano-size icosahedral phases in the glassy matrix, followed by stabilizing the mechanical and deformation instabilities.

**Key words :** Icosahedral phase, Bulk metallic glass matrix composite, Strength, Plasticity, Shear band, Crystallization.

(Received October 7, 2008 ; Accepted November 15, 2008)

### 1. 서 론

최근 사용환경의 극한화, 저비용과 효율 극대화에 대한 요구에 따라 기존 금속 소재에 비해 특성 및 기능이 크게 향상된 신개념의 재료개발이 요구되고 있다. 이러한 시대적 요구에 따라 기존의 결정질 재료와는 다른 원자 배열 구조를 가지는 준주기적, 비주기적 결정구조를 갖는 재료(준결정 과 비정질)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-2].

비정질 금속 재료의 경우, 액체와 같은 원자배열을 갖는 원자 구조에 기인하여 높은 강도, 내부식성, 내마모성, 연자성 등 우수한 물성을 나타내어 구조용, 기능성 소재로서의 적용을 위한 연구가 가속화 되고 있다[3-5]. 그러나, 열역학적으로 불안정한 비정질을 벌크형태로 얻기 위해서는 응고과정 중에 안정적인 결정상의 형성 및 성장을 억제하기 위해 임계 냉각속도 이상의 냉각속도를 필요로 하여 크기에 대한 제약이 있으며, 상온에서 변형 시 국부적 영역에 응력이 집중되어 전단띠(shear band)를 형성하게 되고 이들이 시편전체로 순간적으로 전파되어 두드러진 소성변화 없이 갑작스런 파괴가 일어나는 단점이

있다[6-10]. 즉, 소성 변형이 전단띠 주위의 매우 좁은 영역에 국한되므로 거시적 소성변형을 나타내기 위해서는 많은 수의 전단띠를 재료 전반에 걸쳐 균일하게 형성 및 분산시켜야 하며 전단띠의 급작스런 전파를 억제, 지연 시켜야 한다[11-12].

따라서 연성 및 인성을 향상 시키기 위한 방안으로 벌크 비정질 기지에 결정상이 분산된 벌크 비정질 기지 복합재의 개발이 시도되어왔다. 이러한 비정질 기지 복합재료는 제조방법에 따라 크게 2가지로 분류 될 수 있는데, 용해 시 용점이 높은 금속이나 세라믹 재료 등을 첨가하거나, 비정질 분말과 연성을 갖는 결정질 분말을 혼합하여 소결하는 ex-situ 방법[13-17]과 응고 시 수지상을 초정도로 형성 시키거나, 비정질 재료를 부분적으로 결정화 시키는 in-situ방법[18-26] 등이 제시 되었다. 특히, in-situ 복합재가 계면의 안정성이 뛰어나 보다 향상된 특성을 보이는 것으로 보고 되고 있다. 예를 들면, 응고 과정 중에 벌크 비정질 기지내에 연성을 갖는 마이크로미터 크기의 2상을 형성, 분산 시켜 입자들이 전단띠의 생성처 역할을 하여 그 수를 증가시키고, 전단띠 들이 전파되는데 장애물 역할을 하여 재료 전반에 걸쳐 변형을 보다 균일하게 함으로써 연성

†E-mail : dohkim@yonsei.ac.kr

을 향상 시키는 방법이 있다. 또한, 비정질의 부분 결정화 등을 통해 나노크기의 입자들에 의해 강화된 복합재는 강도, 연성 또는 강도와 연성을 동시에 향상 시킨다고 보고하고 있다 [22,24]. 이는 나노크기의 입자들이 분산됨으로써 비정질 내부에 성분 변화가 일어나 잔류 응력이 발생할 수 있고, 그로 인해 전단파의 전파 경로를 변화시켜 기계적 성질의 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다.

한편, 준결정 재료 역시 낮은 파괴 인성을 가지고 있어서 구조용 소재로서 응용하는데 다소 제약이 있으나 낮은 표면 에너지, 높은 경도, 우수한 마찰 및 마멸 특성, 큰 전기 저항성 등 때문에 공업적으로 적용되기에 충분한 잠재적 가능성을 가지고 있어 이를 활용한 복합재료 형태로 적용하기 위한 연구가 진행되고 있다[27-29].

이런 최근의 연구 동향으로부터, 본 연구에서는 우수한 비정질 형성능을 갖는 합금에서 응고중에 냉각속도를 적절히 제어하거나 또는 제조된 벌크 비정질 재료를 부분 열처리하여 비정질 기지 내에 제 2상으로 준결정상(Quasicrystal)인 icosahedral 상을 형성시킴으로써 준결정상을 포함하는 in-situ 비정질 기지 복합재를 얻고자 하였으며, 이때 제조된 준결정상이 강화된 비정질 기지 복합재의 미세조직, 기계적 특성, 변형 및 파괴 거동에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 합금 제조를 위하여 아크 용해를 이용하였으며, 아크 용해시 편석을 줄이기 위하여 시료를 반전 시키면서 5회 반복해서 Ar 분위기에서 용해하였다. 합금원소는 99.9% 이상의 고순도의 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr)을 이용하였으며, 독성이 있는 Be은 Be<sub>9</sub>Cu<sub>5</sub>Ni<sub>4</sub> wt.% 모합금을 이용하여 첨가하였다. 제조된 모합금을 적당한 크기로 절단한 후 멜트스피닝법(Melt-spinning)을 이용하여 Ar분위기에서 급속응고 시켰다. 급속응고시 석영관에서 재용해 한 후 50 kPa의 압으로 약 40 m/s의 속도로 회전하고 있는 Cu롤의 표면에 분사하여 두께가 약 45 μm, 폭이 약 2 mm의 리본상으로 제조하였다. 그리고 인젝션 주조법(Injection casting)을 이용하여 봉상의 시료를 직경을 달리하여 제조하였다. 인젝션 주조법 이용시 시료를 석영관에서 유도 용해한 후 노즐을 통해 수냉되고 있는 지름 2~9 mm, 높이 50 mm의 구리금형에 충전시켜 봉상 형태의 시료를 제조하였다.

제조된 시료의 비정질 및 비정질 기지 복합재의 형성 유무를 X-선 회절기(XRD, Rigaku CN-2301), 시차열분석기(DSC, Perkin Elmer DSC7), 주사전자 현미경(SEM, Hitachi S-2700)과 투과전자 현미경(TEM, JEM 2100)을 이용하여 조사하였다. X-선 회절 분석실험을 위하여 파장이 λ=0.15405 nm Cu Kα선을 이용하여 연속주사 방법으로 2θ=20~80°의 범위에서 4°/min의 주사속도로 회절도형을 얻었다. 시차열분석 실험은 고순도 아르곤(99.999%) 분위기에서 0.67 K/s의 일정한 속도로 승온하면서 473~873 K의 온도범위에서 얻은 열분석 곡선으로부터 유리화 온도 T<sub>g</sub>, 결정화 온도 T<sub>x</sub>, 과냉각 액체영역 ΔT<sub>x</sub>, 그리고 발열량 ΔH값을 측정하였다. 열처리 조건은 시차

열분석기 결과로부터 결정되었으며, 열분석 결과를 바탕으로 결정화 단계별로 열처리를 행하여 결정화 거동을 고찰하였다. 투과전자 현미경 관찰을 위한 시편준비는 이온빔 밀링방법(PIPS, Gatan model 691)을 이용하였다.

비정질 및 복합재의 기계적 성질을 측정하기 위하여 직경 2 mm, 높이 4 mm의 봉상 및 판상시편을 상온에서 1 × 10<sup>-4</sup> m/s의 변형속도로 일방향 압축시험을 행하였다, 또한 파괴된 시편의 단면 및 파면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 준결정상이 강화된 in-situ 벌크 비정질 기지 복합재의 형성

#### 3.1.1 냉각속도 변화를 통한 비정질 기지 내에 마이크로론 크기의 준결정상 형성

Fig. 1은 냉각속도의 변화 즉, 과냉도가 Ti<sub>45</sub>Zr<sub>20</sub>Be<sub>18</sub>Cu<sub>9</sub>Ni<sub>8</sub> 합금에서 벌크 비정질(BMG; bulk metallic glass)의 형성과 icosahedral 준결정상(Quasicrystalline phase) 간의 경쟁적 형성에 어떠한 영향을 미치는지 살펴보기 위해 시차 열분석 시험과 X-선 회절 분석 시험을 행하였다. Fig. 1(a)는 Ti<sub>45</sub>Zr<sub>20</sub>Be<sub>18</sub>Cu<sub>9</sub>Ni<sub>8</sub> 합금을 냉각속도를 달리하여 제조한 시편의 시차 열분석한 결과이다. 급속응고법(melt spinning)으로 제조된 시편에서 측정된 열분석 곡선은 과냉각 액상 상태로 비정질 천

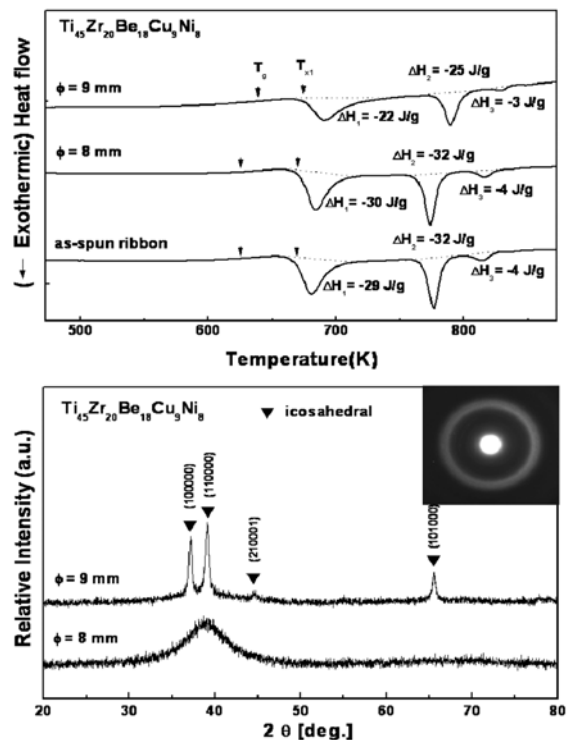


Fig. 1. (a) DSC and (b) XRD traces obtained from as-cast Ti<sub>45</sub>Zr<sub>20</sub>Be<sub>18</sub>Cu<sub>9</sub>Ni<sub>8</sub> rod samples with 8, 9 mm diameters, together with the trace of the as-spun ribbon samples; The inset SAED pattern in (b) shows the fully glass structure of the as-cast Ti<sub>45</sub>Zr<sub>20</sub>Be<sub>18</sub>Cu<sub>9</sub>Ni<sub>8</sub> rod samples with 8 mm diameter.

이 현상이 나타나는 전형적인 흡열반응을 보여주며, 이후 과냉각 액상구역에서 연속적인 결정화 거동에 의해 나타나는 세계의 발열피크를 통해 결정화가 진행되고 있음을 보여주고 있다. 한편, 인젝션 주조법(Injection casting)으로 제조된 8 밀리 직경을 갖는 봉상시편의 경우도 마찬가지로 동일한 열적 거동을 보여주고 있으며, 이로부터  $Ti_{45}Zr_{20}Be_{18}Cu_9Ni_8$  합금은 직경 8 밀리 이상의 비정질 형성능을 갖고 있음을 판단할 수 있다. 반면에 9 밀리 직경을 갖는 시편의 경우 급냉 응고법으로 제조된 시편과 거의 유사한 열적 거동을 보여주고 있으나, 유리전이 온도 및 결정화 온도가 상대적으로 고온방향으로 이동된 것을 관찰 할 수 있으며, 결정화에 필요한 발열량을 비교해본 결과 첫번째, 두번째 그리고 세번째 발열량이 각각 30 J/g에서 22 J/g, 28 J/g에서 23 J/g 그리고 4 J/g에서 3 J/g으로 감소되었음을 알 수 있다. 이를 통해 냉각속도가 느려짐에 따라 비정질의 비율이 77.4%로 감소되었으며 비정질 지지 내에 22.6%의 결정상이 형성되었음을 추정할 수 있다. 급냉응고법 및 인젝션 주조법으로 제조된 시편의 열분석 결과를 표 1에 요약 정리하였다. Fig. 1(b)는 인젝션 주조법으로 제조된 시편의 X-선 회절 분석 결과를 보여준다. 8 밀리 직경을 갖는  $Ti_{45}Zr_{20}Be_{18}Cu_9Ni_8$  시편의 X-선 회절 도형 및 투과전자현미경으로부터 얻은 제한시야 회절 도형은 비정질 상에서 나타나는 전형적인 halo pattern외에 다른 어떤 결정상도 보이지 않으므로 따라서 완전한 비정질 상이 형성 되었음을 알 수 있다. 반면에, 9 밀리 직경을 갖는 시편의 X-선 회절 도형의 경우 비정질을 나타내는 halo pattern과  $a=0.515$  nm의 격자상수를 가진 준결정상인 icosahedral상이 같이 나타남을 확인 할 수 있으며[30], 이를 통해 비정질상과 준결정상이 복합적으로 형성된 것으로 고려 될 수 있다. 이와 같은 사실은 Fig. 1(a)에서 볼

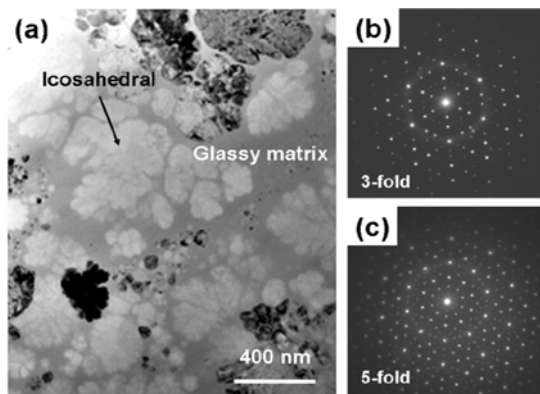


Fig. 2. TEM image of the as-cast  $Ti_{45}Zr_{20}Be_{18}Cu_9Ni_8$  rod samples with 9 mm diameter; (a) BF image, (b) and (c) SAED patterns showing the 3-fold and 5-fold diffraction patterns of I-phase.

수 있는 시차 열분석기 실험의 결과와도 잘 일치한다.

복합재료내의 제 2상의 분포 및 형상을 관찰하기 위해 투과전자현미경을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. Fig. 2는 인젝션 주조법을 통해 제조된 9 밀리 비정질 지지 복합재 시편의 명시야상 및 icosahedral 상으로부터 얻은 제한시야 회절 도형이다. Fig. 2(a)는 비정질 지지 내에 마이크론 크기의 수지상형상의 준결정상이 균일하게 분포 된 것을 관찰 할 수 있다. Fig. 2(b)-(c)는 icosahedral 준결정상에서 관찰되는 전형적인 3회 대칭 및 5회 대칭축에서 얻은 전자회절 도형이다. 이로부터 응고 공정 중 냉각속도의 적절한 제어를 통해서 마이크론 크기의 준결정상이 강화된 벌크 비정질 지지 복합재가 성공적으로 제조된 것으로 판단할 수 있다.

### 3.1.2 비정질 지지 내에 열처리를 통한 나노 크기의 준결정상 석출

Fig. 3은  $Ti_{45}Zr_{20}Be_{18}Cu_9Ni_8$  벌크 비정질 시편을 첫번째, 두번째 그리고 세번째 결정화 종료 온도인 733 K, 798 K 그리고 853 K까지 승온 후 냉각한 시료의 (a) 열분석 곡선과 (b) XRD 결과이다. Fig. 3(b)로부터, 첫번째 결정화 완료 온도인 700 K까지 승온 후 냉각한 경우에는 비정질 지지내에 icosahedral 준결정상( $a = 0.519$  nm)이 형성 됨을 알 수 있다.

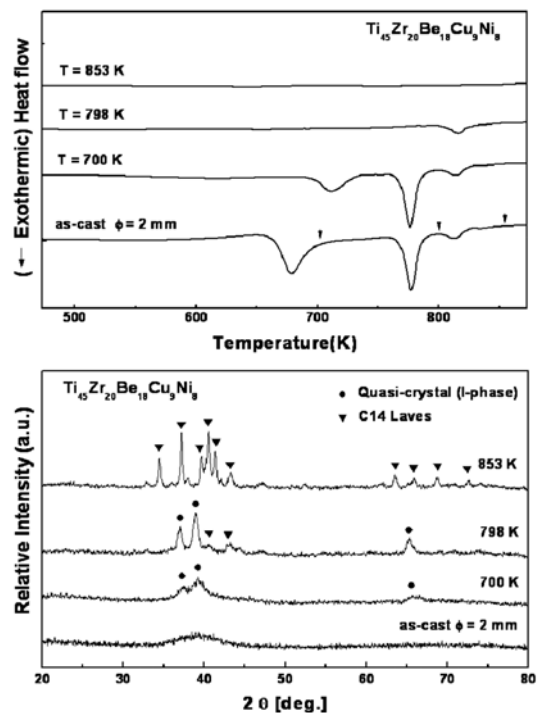


Fig. 3. (a) DSC and (b) XRD traces in as-cast state and after the first, second, and third exothermic events for a  $Ti_{45}Zr_{20}Be_{18}Cu_9Ni_8$  rod sample with 2 mm diameter.

Table 1. Thermal properties of the as-spun ribbon and as-cast rod samples ( $\phi = 8$  and 9 mm) composed of  $Ti_{45}Zr_{20}Be_{18}Cu_9Ni_8$ .

$Ti_{45}Zr_{20}Be_{18}Cu_9Ni_8$	$T_g$ (K)	$T_{x1}$ (K)	$\Delta T_x$ (K)	$ \Delta H_1 $ (J/g)	$T_{x2}$ (K)	$ \Delta H_2 $ (J/g)	$T_{x3}$ (K)	$ \Delta H_3 $ (J/g)
As-spun ribbon	623	669	46	30	766	32	803	4
$\phi = 8$ mm	623	669	46	30	767	32	804	4
$\phi = 9$ mm	639	674	35	22	780	25	817	3

내에 고르게 분포되어 있는 것을 관찰 할 수 있다. 한편, 798 K 온도까지 승온 후 냉각한 경우에는 icosahedral 준결정상의 회절피크의 강도가 보다 강해지며, hcp 구조를 갖는 MgZn<sub>2</sub>형 Ti-Zr-Ni C14 Laves 상이 추가적으로 형성됨을 확인 할 수 있다. 또한, 853 K까지 승온 후 냉각한 경우에 icosahedral 준결정상의 회절피크는 사라지고 안정한 MgZn<sub>2</sub>형 C14 Laves상(a = 0.53 nm, c = 0.86 nm)으로 결정화가 완료됨을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 결정화 초기에 저온영역에서 icosahedral 준결정상이 먼저 형성되고 고온영역에서 MgZn<sub>2</sub>형 Ti-Zr-Ni C14 Laves상이 형성되었음을 유추할 수 있다.

Fig. 4는 733 K까지 승온 후 냉각한 시편의 투과전자 현미경 (a)명시야상, (b)제한시야회절도형, (c)고분해능 사진과 (d)고속 푸리에 변환(FFT, Fast Fourier Transform) 이미지를 보여 주고 있다. Fig. 4(a)는 비정질 기지 내에 20~30 nm 크기의 결정상이 고르게 분포하는 것을 확인 할 수 있으며, 링 패턴 형태의 제한시야 회절 도형(Fig. 4(b))은 결정상 분석 결과 XRD 상분석 결과와 일치하는 icosahedral 준결정상임을 확인 하였다. 뿐만 아니라 준결정의 특성을 나타내는 5회 대칭축과 2회 대칭축을 갖는 원자배열을 고분해능 투과전자 현미경으로 관찰하고 고속 푸리에 변환 이미지를 통해 확인 하였다.

이러한 XRD 및 TEM 분석 결과로부터 Ti<sub>45</sub>Zr<sub>20</sub>Be<sub>18</sub>Cu<sub>9</sub>Ni<sub>8</sub> 비정질 합금의 결정화 거동은 다음과 같이 정리 할 수 있다.

- Amorphous → Amorphous + Icosahedral
- Amorphous + Icosahedral + C14 Laves
- C14 Laves

### 3.2 준결정상이 강화된 in-situ 벌크 비정질 기지 복합재의 기계적 특성 및 파괴 거동

#### 3.2.1 일방향 압축 특성

냉각속도 제어 및 열처리를 통하여 제조된 나노크기 또는 마이크론 크기의 준결정상이 강화된 비정질 기지 복합재의 기계적 특성을 확인하기 위해 압축시험을 행하였다. Fig. 4는 벌크 비정질, 나노크기의 준결정상 및 마이크론 크기의 준결정상

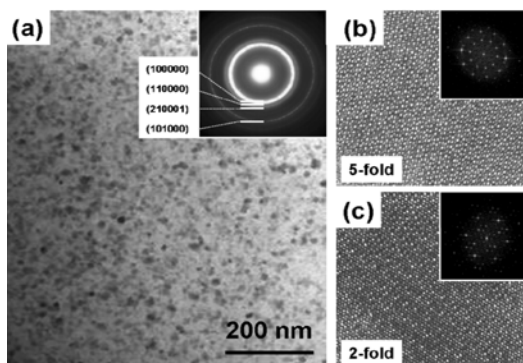


Fig. 4. TEM images obtained from the Ti<sub>45</sub>Zr<sub>20</sub>Be<sub>18</sub>Cu<sub>9</sub>Ni<sub>8</sub> BMG rod samples after heat treatment at 733 K; (a) BF image, (b) and (c) HRTEM images and the corresponding patterns showing the 5-fold and 2-fold diffraction patterns of I-phase. The inset images in (a), (b) and (c) show the SAED pattern and FFT patterns of the I-phase, respectively.

을 포함한 비정질 기지 복합재의 압축시험을 통해 얻어진 응력-변형률 곡선을 나타낸다. 벌크 비정질 시편의 경우 약 1.9% 정도의 탄성변형 후 소성변형을 일으키는 것을 확인할 수 있으며, 압축 강도 및 연신율은 각각 1857 MPa, 4.5%였다. 반면 나노크기 준결정상을 포함하는 비정질 기지 복합재는 비정질 재료와 거의 유사한 거동을 보이면서, 강도 및 소성 변형능이 각각 2090 MPa, 8%로 향상된 강도 및 연성을 나타내었다. 그러나, 마이크론 크기를 갖는 준결정상을 포함한 비정질 기지 복합재는 강도 및 연성이 현저히 떨어지는 거동을 나타내었다. 이러한 압축시험 결과들을 표 2에 요약 정리 하였다.

#### 3.2.2 변형 및 파괴거동

벌크 비정질 및 비정질 기지 복합재의 변형 및 파괴 거동을 고찰하기 위하여 압축시험 후 파괴가 일어난 시편을 주사전자 현미경을 이용하여 관찰하였다. 비정질 및 나노크기 준결정상이 강화된 복합재 시료는 전형적인 벌크 비정질 재료의 변형에서처럼 최대 전단방향과 평행한 축을 따라 즉, 압축방향과 약 45° 기울기를 가지고 파괴가 이루어졌으나 마이크론 크기의 준결정상을 포함하는 비정질 기지 복합재는 최대전단응력을 받는 방향과 관계 없이 매우 작은 크기로 산산이 부서지는 경향을 보였다.

Fig. 6은 비정질 및 비정질 기지 복합재의 파괴 후 시편의 파면과 표면을 관찰한 사진이다. 완전한 비정질의 파면(Fig.

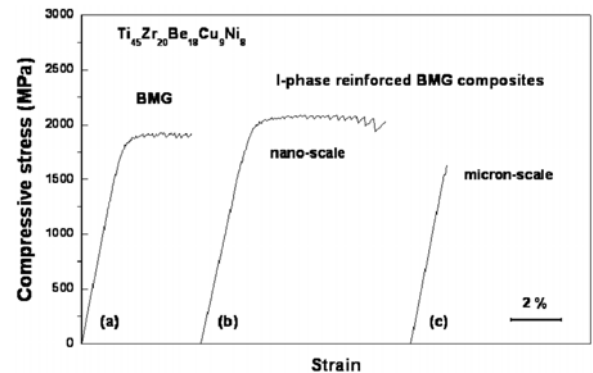


Fig. 5. Room temperature compressive engineering stress-strain curves obtained from the Ti<sub>45</sub>Zr<sub>20</sub>Be<sub>18</sub>Cu<sub>9</sub>Ni<sub>8</sub> BMG (a) and BMG composite (b)-(c) samples; (a) as-cast sample ( $\phi = 2$  mm), (b) annealed sample ( $\phi = 2$  mm), and (c) as-cast sample (2 mm x 2 mm x 4 mm).

Table 2. Room temperature compressive mechanical properties of the Ti<sub>45</sub>Zr<sub>20</sub>Be<sub>18</sub>Cu<sub>9</sub>Ni<sub>8</sub> rod samples (BMG and BMG composites containing nano-scale or micron-scale icosahedral phase): yield stress  $\sigma_y$ , ultimate compressive stress  $\sigma_{max}$ , fracture strain  $\epsilon_f$ , and plastic strain  $\epsilon_p$ .

Ti <sub>45</sub> Zr <sub>20</sub> Be <sub>18</sub> Cu <sub>9</sub> Ni <sub>8</sub>	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_y$ (%)	$\sigma_f$ (MPa)	$\epsilon_p$ (%)
BMG	1857	1.9	1904	3.0
BMG composite containing nano-scale I-phase	2015	1.9	2090	7.0
BMG composite containing micron-scale I-phase	1633	1.7	1633	0

6(a)을 살펴보면, 비정질 재료의 전형적인 파면 형상인 vein 형상이 대부분임을 확인 할 수 있다. 이는 전단띠 영역에 국부적으로 변형이 집중되어 파괴가 일어날 때 열발생에 의해 전단띠 면에 국부적인 용융이 일어나 vein 형상이 파면에 형성되는 것이다. 이런 vein 형상은 미세조직 및 변형속도에 따라 달라지는 경향을 보인다 [28].

한편, Fig. 6(c)에서 관찰할 수 있듯이 나노크기 준결정상을 포함하는 비정질 기지 복합체의 파면과 비정질 재료의 파면 (Fig. 6(a))을 비교하였을 때 vein 형상(Fig. 6(c) 내에 있는 i)로 표시한 영역)은 상대적으로 면적이 작고 불규칙하며 깊은 모양을 나타내고 있으며 길게 늘어진 vein 형상들 사이에 river 형상(Fig. 6(c) 내에 있는 ii)로 표시한 영역) 및 비정질 재료가 인장하중을 받아 파괴 되었을 때 형성되어 질 수 있는 딥플(dimple) 형상과 유사한 core 형상(Fig. 6(c) 내에 있는 확대 이미지))이 추가적으로 관찰 되는 것을 알 수 있다. 이로 부터 일방향 압축 시 비정질 기지 복합체의 변형은 최대전단 응력 방향으로의 전단 응력뿐만 아니라 파괴 발생시 3차원적인 복합 응력이 작용 됨을 유추 할 수 있다. 이러한 결과들로부터 복합체가 되었을 때 파괴에 대한 저항성이 높아서 보다 많은 에너지가 소모되었음을 알 수 있다. 그러나, 마이크로 크기의 준결정상이 분산된 비정질 기지 복합체는 매우 취성이 강

하여 쉽게 부서지는 특성을 보였으며, 파면은 나노미터 크기의 매우 미세한 vein 형상이 관찰 됨을 Fig. 6(e)와 확대된 이미지로부터 알 수 있다. 이는 전형적인 취성을 보이는 마그네슘계, 철계 비정질 합금 또는 준결정상이 분산된 비정질 기지 복합체에서 자주 관찰 된다[32-34].

Fig. 6(b)는 벌크 비정질 시료의 파면근처 표면에 형성된 전단띠를 관찰한 것으로 다수의 전단띠가 전단 파괴가 일어난 방향과 수평하게 생성되었으며, 일부 전단띠들이 교차되어 형성 되어 있음을 알 수 있다. Fig. 6(d)는 나노크기 준결정상을 포함한 시편의 변형된 표면의 형상 및 확대 사진이다. 벌크 비정질 시료에 비해 전단띠의 밀도가 높으며 전단띠의 진행 방향이 매우 불규칙적으로 형성된 것을 확인 할 수 있다. 특히, Fig. 6(f)로부터 2차 전단띠들이 최대 전단 응력이 작용되는 방향과 무관하게 가지형상(branching)으로 뻗어나가는 것을 관찰할 수 있다. 이로부터 나노크기의 준결정상을 포함하는 비정질 기지 복합체에서의 연신율의 증가는 압축하중이 최대 전단응력을 받는 1차 전단띠에 집중되지 않고, 적정 분율의 나노미터 크기의 결정상에 의해 그 급격한 전파가 억제되며, 이에 따라 다수의 2차 전단띠를 형성하게 되어 최종 파괴에 까지 전단 미끄러짐(shear sliding)의 양이 증가함에 기인하는 것으로 고려될 수 있다.

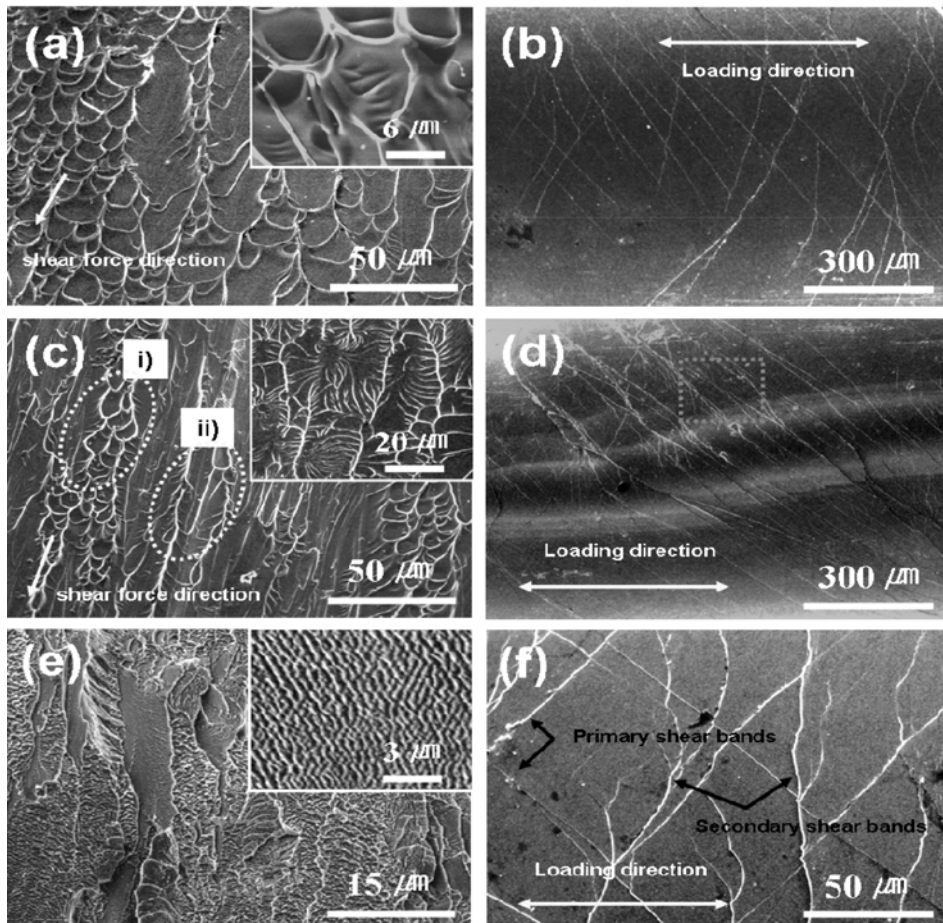


Fig. 6. SEM secondary electron images obtained from the deformed  $Ti_{45}Zr_{20}Be_{18}Cu_9Ni_8$  samples; Fracture and lateral surface morphologies of the (a)-(b) BMG, (c)-(d), (f) nano-scale and (e) micron-scale I-phase reinforced BMG composites.

지금까지 결과로부터, 미세하게 분산된 나노미터 크기의 준결정상 입자에 의해 강화된 복합재의 경우 상온에서 강도 및 소성변형능이 동시에 증가됨을 관찰할 수 있다. 이는 화학적인 단범위 규칙성을 가지는 나노크기의 입자들이 분산됨으로써 입자 주위에 우선적 응력 집중을 유발하여 전단띠 형성의 핵 생성처로 작용할 뿐만 아니라, 전단띠의 전파 경로를 변화 시키거나 방해하는 장애물 역할을 함으로써 강도 및 인성의 향상을 가져온 것으로 사료된다. 즉, 나노결정립 사이에 남아 있는 비정질 상이 연성파괴(vein pattern)가 일어나도록 역할을 해주며 파괴는 비정질 상을 통해 진행됨을 알 수 있다. 비정질 상을 통한 전단 변형 시 주위에 존재하는 높은 경도와 항복강도를 갖는 나노 결정 화합물에 의해서 변형 영역이 20~30 nm의 좁은 영역으로 제한되며, 이로 인해 강도, 경도 및 연성이 동시에 향상되게 된다. 특히 본 연구에서는 준결정상과 비정질 상간의 구조적 유사성 때문에 낮은 계면 에너지와 높은 계면 강도를 가지고 있는 것으로 판단되며, 석출된 icosahedral 준결정상이 20회축의 높은 결정학적 대칭구조를 가지고 있어 높은 등방성을 가지므로 변형 시 국부적인 응력집중을 피하고 보다 균일한 변형을 유도할 것으로 유추할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 근본적으로 취성의 특성을 갖는 준결정상이 비정질 기지 내에 마이크론 크기로 존재 할 경우에는 강도 및 연성 모두에서 좋지 않은 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 비정질 형성능이 우수한  $Ti_{45}Zr_{20}Be_{18}Cu_9Ni_8$  합금을 냉각속도 제어 및 비정질의 열처리를 통하여 준결정상이 강화된 비정질 기지 복합재를 성공적으로 제조하였으며, 이때 얻어진 나노 크기 및 마이크론 크기의 준결정상을 포함하는 비정질 기지 복합재의 기계적 특성 및 파괴 거동에 대하여 조사하였다. 그에 따른 결론은 다음과 같다.

1) 냉각속도를 적절히 제어함에 따라 비정질 기지내에 icosahedral 준결정상이 수직상 형태로 분산된 비정질 기지 복합재가 형성 되었다.

2) 완전한 벌크 비정질 재료를 첫번째 결정화 온도까지 승온 열처리를 통해 부분 결정화 시켜 비정질 기지내에 나노크기의 준결정상을 석출하여 비정질 기지 복합재를 제조하였다.

3) 응고과정을 통하여 마이크론 크기의 icosahedral 준결정상을 포함한 비정질 기지 복합재는 벌크 비정질 합금에 비해 상대적으로 강도 및 연성이 저하되었다.

4) 열처리를 통해 얻어진 나노크기의 icosahedral 준결정상을 포함한 비정질 기지 복합재는 높은 강도 및 연성의 향상을 동시에 구현할 수 있었다. 즉, 비정질 기지 내에 나노크기의 준결정상을 독립적으로 균일하게 분산시킴으로써 전단띠의 광범위한 형성을 유도하고 전단띠의 전파를 억제하여 특성의 향상을 얻을 수 있었다.

본 연구를 통해 냉각속도 및 열처리를 이용하여 비정질 기지 내에 준결정상을 성공적으로 복합화하였으며, 나노크기의 준결정상이 형성된 경우 기존의 벌크 비정질 보다 우수한 고강도, 고인성을 구현하였다.

#### 후 기

본 연구는 교육 과학 기술부에서 시행하는 글로벌 리서치 연구실 프로그램 사업, 지식경제부에서 시행하는 21세기 프론티어 R&D 프로그램 사업 및 2단계 BK 21 사업의 재정적인 지원에 의하여 연구된 결과이며, 이에 깊이 감사 드립니다.

#### References

- [1] A. L. Greer : Science, "Metallic glasses", 267 (1995) 1947-1953.
- [2] A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto : Jpn. J. of Applied Physics, "Stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system", 26 (1987) 1505-1507.
- [3] W. L. Johnson : MRS Bull., "Bulk glass forming-metallic alloys", 24 (1999) 42-56.
- [4] J. F. Löffler : Intermetallics, "Bulk metallic glasses", 11 (2003) 529-540.
- [5] A. Inoue : Acta Mater., "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", 48 (2000) 279-306.
- [6] A. S. Argon : Acta Metall., "Plastic deformation in metallic glasses", 27 (1979) 47-51.
- [7] A. R. Yavari, J. J. Lewandowski, and J. Eckert : MRS Bull., "Mechanical properties of bulk metallic glasses", 32 (2007) 635-638.
- [8] C. A. Schuh, T. C. Hufnagel, and U. Ramamurty : Acta Mater., "Mechanical behavior of amorphous alloys", 55 (2007) 4067-4109.
- [9] J. M. Park, Y. C. Kim, W. T. Kim, and D. H. Kim : Mater. Trans., "Ti-based bulk metallic glasses with high specific strength", 45 (2004) 595-598.
- [10] J. M. Park, J. S. Park, D. H. Kim, J-H. Kim, and E. Fleury : J. Mater. Res., "Formation, and mechanical and magnetic properties of bulk ferromagnetic Fe-Nb-B-Y-(Zr, Co) alloys". 21 (2006) 1019-1024.
- [11] J. Eckert, J. Das, S. Pauly, and C. Duhamel : J. Mater. Res., "Mechanical properties of bulk metallic glasses and composites", 22 (2007) 285-301.
- [12] D. C. Hofmann, J.-Y. Suh, A. Wiest, G. Duan, M.-L. Lind, M. D. Demetriou, W. L. Johnson : Nature, "Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility", 451 (2008) 1085-1089.
- [13] H. Choi-Yim, R. Busch, U. Köster, and W. L. Johnson : Acta Mater., "Synthesis and characterization of particulate reinforced  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  bulk metallic glass composites", 47 (1999) 2455-2462.
- [14] R. D. Conner, H. Choi-Yim, and W. L. Johnson : J. Mater. Res., "Mechanical properties of  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  metallic glass matrix particulate composites", 14 (1999) 3292-3297.
- [15] C. P. Kim, R. Busch, A. Masuhr, H. Choi-Yim, and W. L. Johnson : Appl. Phys. Lett., "Processing of carbon-fiber-reinforced  $ZrTiCuNiBe$  bulk metallic glass composites", 79 (2001) 1456-1458.
- [16] M. H. Lee, D. H. Bae, D. H. Kim, and D. J. Sordelet : J. Mater. Res., "Synthesis of Ni-based bulk metallic glass matrix composites containing ductile brass phase by warm extrusion of gas atomized powders", 18 (2003) 2101-2108.
- [17] D. H. Bae, M. H. Lee, and D. H. Kim, D. J. Sordelet : Appl. Phys. Lett., "Plasticity in  $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$  metallic glass

- matrix composites containing brass fibers synthesized by warm extrusion of powders”, 83 (2003) 2312-2314.
- [18] U. Kühn, J. Eckert, N. Mattern, and L. Schultz : Appl. Phys. Lett., “ZrNbCuNiAl bulk metallic glass matrix composites containing dendrite bcc phase precipitates”, 80 (2002) 2478-2480.
- [19] C. Fan, R. T. Ott, and T. C. Hufnagel : Appl. Phys. Lett., “Metallic glass matrix composite with precipitated ductile reinforcement”, 81 (2002) 1020-1022.
- [20] C. C. Hay, C. P. Kim, and W. L. Johnson : Phys. Rev. Lett., “Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in-situ formed ductile phase dendrite dispersions”, 84 (2000) 2901-2904.
- [21] J. M. Park, D. H. Kim, K. B. Kim, E. Fleruy, M. H. Lee, W. T. Kim, and J. Eckert : J. Mater. Res., “Enhancement of plasticity in Ti-rich Ti-Zr-Be-Cu-Ni-Ta bulk glassy alloy via introducing the structural inhomogeneity”, 23 (2008) 2984-2989.
- [22] Y. C. Kim, J. H. Na, J. M. Park, D. H. Kim, J. K. Lee, and W. T. Kim : Appl. Phys. Lett., “Role of nanometer-scale quasicrystals in improving the mechanical behavior of Ti-based bulk metallic glasses”, 83 (2003) 3093-3095.
- [23] H. Ma, J. Xu, and E. Ma : Appl. Phys. Lett., “Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity and high strength”, 83 (2003) 2793-2795.
- [24] J. M. Park, J. S. Park, J-H. Kim, and H. J. Chang : J. Mater. Sci., “Mechanical behaviors of partially devitrified Ti-based bulk metallic glasses”, 40 (2005) 4999-5001.
- [25] T. Ohkubo, D. Nagahama, T. Mukai, and K. Hono : J. Mater. Res., “Stress-strain behavior of Ti-based bulk metallic glass and their nanostructure”, 22 (2007) 1406-1413.
- [26] J. M. Park, H. J. Chang, K. H. Han, W. T. Kim, and D. H. Kim : Scr. Mater., “Enhancement of plasticity in Ti-rich Ti-Zr-Be-Cu-Ni bulk metallic glasses”, 53 (2005) 1-6.
- [27] K. F. Kelton, W. J. Kim, and R. M. Stroud : Appl. Phys. Lett., “A stable Ti-based quasicrystal Applied Physics Letters”, 70 (1997) 3230-3232.
- [28] A. M. Viano, R. M. Stroud, P. C. Gibbons, A. F. McDowell, M. S. Conradi, K.F. Kelton : Phys. Rev. B “Hydrogenation of titanium-based quasicrystals”, 51 (1995) 12026-12029.
- [29] D. H. Bae, M. H. Lee, K. T. Kim, W. T. Kim, and D. H. Kim : J. Alloys compd., “Application of quasicrystalline particles as a strengthening phase in Mg-Zn-Y alloys”, 342 (2002) 445-450.
- [30] P. A. Bancel, P. A. Heiney, P. W. Stephens, A. I. Goldmann, and P. M. Horn : Phys. Rev. Lett., “Structure of rapidly quenched Al-Mn”, 54 (1985) 2422-2425.
- [31] M. Kusy, U. Kühn, A. Concustell, A. Gebert, J. Das, J. Eckert, L. Schultz, and M. D. Baro : Intermetallics, “Fracture surface morphology of compressed bulk metallic glass-matrix-composites and bulk metallic glass”, 14 (2006) 982-986.
- [32] J. Shen, W. Z. Liang, J. F. Sun : Appl. Phys. Lett., “Formation of nanowaves in compressive fracture of a less-brittle bulk metallic glass”, 89 (2006) 121908.
- [33] G. Wang, D. Q. Zhao, H. Y. Bai, M. X. Pan, A. L. Xia, B. S. Han, X. K. Xi, Y. Wu, and W. H. Wang : Phys. Rev. Lett., “Nanoscale Periodic Morphologies on the Fracture Surface of Brittle Metallic Glasses”, 98 (2007) 235501.
- [34] Z.F. Zhang, F. F. Wu, W. Gao, J. Tan, Z.G. Wang, M. Stoica, J. Das, J. Eckert, B.L. Shen, and A. Inoue : Appl. Phys. Lett., “Wavy cleavage fracture of bulk metallic glass”, 89 (2006) 251917.