

공학석사 학위논문

고강도 Fe基 비정질계 합금의
고온 변형 특성

High Temperature Deformation Behavior of Fe-base
Amorphous High Strength Alloys

지도교수 최 일 동

2007년 8월

한국해양대학교 대학원

재료공학과 권 운 현

本 論 文 을 權 云 鉉 의 工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함

委 員 長 工 學 博 士 金 永 植 印

委 員 工 學 博 士 文 慶 萬 印

委 員 工 學 博 士 崔 日 東 印

2007年 6月 26日

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

목 차

Abstract	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
1. 연구의 목적, 배경	1
1.1 비결정질 합금의 정의	2
1.2 비결정질 합금의 발전	2
2. 비결정질 합금의 일반적 특성	6
2.1 비결정질 합금의 기계적 성질	6
2.1.1 인장압축강도와 탄성률	6
2.1.2 피로한도	7
2.1.3 파괴인성	8
2.2 비결정질 합금의 화학적 성질	8
2.2.1 Zr-TM-Al계 비결정질 합금(TM=천이금속)	8
2.2.2 Fe-Cr-Mo-P-C-B계 비결정질 합금	9
2.2.3 Cu-Zr-Ti 및 Cu-Hf-Ti계 비결정질 합금	9
2.3 비결정질 합금의 자기적 성질	10
2.4 비결정질 합금의 성형성	14

3. 실험 방법	17
3.1 실험재료	17
3.2 고온 압축 실험	22
4. 실험 결과 및 고찰	24
4.1 고온 압축 변형에서 변형 속도의 영향	24
4.2 고온 압축 변형에서 온도의 영향	25
4.3 파단면	26
5. 결론	51
참고문헌	52

High Temperature Deformation Behavior of Fe-base Amorphous High Strength Alloys

Woonhyun Kwon

Department of Materials Engineering, Graduate School,
Korea Maritime University

Abstract

The high temperature mechanical behavior of a Fe-base amorphous and amorphous matrix composite were fabricated. The mechanical properties with varying temperature and strain rate were determined with compression test. Mixture of non-crystalline and crystalline phases were found using X-ray diffraction (XRD) and differential thermal analysis (DTA) tests. Exothermic reaction obtained at 620°C during heating with solid state transformation from metastable crystalline phase to stable phase. Based on crystallization temperature, compression tests were performed in the temperature ranging from 560°C to 700°C with 20°C interval. The Fe based amorphous matrix composite exhibited considerable peak stress drop above 640°C and strainrate of 5×10^{-3} /s. To find the temperature and strain rate dependence on deformation behavior

below crystallization temperature (T_x), compression tests with wide temperature ranges is under investigation, and relationship between microstructure, including fracture surface morphology, and mechanical behavior is being studied.

List of Tables

Table 1. The essential bulk metallic glass alloy system.

Table 2. Comparison of magnetic properties between the metallic glass alloy and conventional materials.

Table 3. Comparison of core loss between the metallic glass alloy and silicon steel.

List of Figures

- Figure 1. SEM images showing the distinct vein patterns on the fracture surface of $\text{Cu}_{52.5}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{11.5}\text{Ni}_6$.
- Figure 2. Empirical deformation map for Zr-base bulk metallic glass.
- Figure 3. Image of (a) $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy (as cast) and (b) $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ alloy (as cast).
- Figure 4. Result of $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy with differential thermal analysis.
- Figure 5. Result of $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy with differential thermal analysis.
- Figure 6. X-ray diffraction pattern of $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy with various diameter.
- Figure 7. X-ray diffraction pattern of $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ alloy with various diameter.
- Figure 8. SEM image of (a) $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy with 3mm diameter and (b) $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ alloy with 2mm diameter.
- Figure 9. Appearance of GLEEBLE SYSTEM and fixtures with specimen installed.
- Figure 10. Appearance of fixtures with specimen installed within the electric furnace.

Figure 11. Stress-strain curves for $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ with various strain rate at the isothermal temperature of (a) room temperature and (b) 580°C, (c) 600°C, (d) 620°C, (e) 640°C, (f) 660°C, (g) 680°C, (h) 700°C, (i) 750°C.

Figure 12. The change of peak stress for $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy with at various test temperature as a function of strain rate.

Figure 13. Engineering stress-strain curves for $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ with various test strain rate at the isothermal temperature of (a) 560°C and (b) 580°C, (c) 600°C, (d) 620°C, (e) 640°C, (f) 660°C, (g) 680°C.

Figure 14. The change of peak stress for $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ alloy with at various test temperature as a function of strain rate.

Figure 15. The change of peak stress for $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ alloy with at various test temperature at strain rate $5 \times 10^{-3}/\text{s}$.

Figure 16. Stress-strain curves for $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ with various test temperatures at strain rates of (a) $10^{-1}/\text{s}$ and (b) $5 \times 10^{-2}/\text{s}$, (c) $10^{-2}/\text{s}$, (d) $5 \times 10^{-3}/\text{s}$, (e) $10^{-3}/\text{s}$, (f) $5 \times 10^{-4}/\text{s}$, (g) $10^{-4}/\text{s}$.

Figure 17. Stress-strain curves for $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ with various test temperatures at strain rates of (a) $10^{-1}/\text{s}$ and (b) $10^{-2}/\text{s}$, (c) $5 \times 10^{-3}/\text{s}$, (d) $10^{-3}/\text{s}$.

Figure 18. The change of peak stress for $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy with at various initial stain rates as a function of temperature.

Figure 19. The change of peak stress for $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ alloy with at various initial stain rates as a function of temperature.

Figure 20. Compressive fracture surface of $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy deformed at room temperature with a strain rate of $10^{-2}/\text{s}$ (a) and higher magnification (b), 600°C with a strain rate of $10^{-4}/\text{s}$ (c) and higher magnification (d), 680°C with a strain rate of (e) $10^{-1}/\text{s}$ and (f) $10^{-4}/\text{s}$.

Figure 21. Compressive fracture surface of $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ alloy deformed at (a) 600°C with a strain rate of $10^{-3}/\text{s}$ and (b) room temperature with a strain rate of $5 \times 10^{-3}/\text{s}$.

1. 연구의 목적, 배경

최근 금속 분야에서 급속한 산업의 발달로 산업의 고도화가 이루어짐에 따라 재료에 있어서도 고품위화, 고강도화와 함께 더불어 기능성 소재 개발에 많은 관심을 나타내고 있다. 그중에서도 비결정질 합금은 높은 인장 강도와 경도 뛰어난 내식성, 내마모성, 높은 투자율 등 뛰어난 기계적 특성과 자기적 특성에 주목하여 많은 연구가 이루어지고 있으며^[1~5], 실제로 변압기의 철심재와 골프클럽의 헤드에 이용되고 있는 등 많은 관심을 받아왔다. 뿐만 아니라 구조용 재료로서의 연구도 활발히 진행 중이다. 일반적으로 대부분의 비결정질 금속은 상온에서 국부적인 전단 변형에 의한 취성 파괴를 보이나^[6,7], 과냉 액상 영역으로 온도가 증가하면서 상당한 비탄성 변형을 포함하는 균일 변형을 따르게 되어 이 영역에서의 우수한 점성 유동 특성을 이용하여 높은 변형 속도로도 소성 변형이 가능하다^[8,9]. 즉 비결정질 합금의 변형 모드는 온도 의존성을 갖는 특성이 있으며, 온도의 증가에 따라 불균일 변형에서 균일 변형으로, 혹은 non-Newtonian 유동에서 뉴턴 점성 유동으로 변화하는 경향을 보이는 것으로 정리할 수 있다^[10]. 상온에서의 비결정질 금속의 취성파괴를 방지하고 plastic strain을 향상시키기 위한 목적으로 열처리나 석출상 및 nanocrystal 생성을 통한 composite에 대한 연구도 진행 중이다^[6,7,11,12]. 본 연구에서는 Liquid metal 사에서 새롭게 개발한 비결정질 금속인 $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ 합금과 이에 못지 않은 고강도와 소성 변형능을 가지는 $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ 합금에 대해 상온에서부터 과냉 액상영역과 결정화 온도를 조금 넘는 다양한 온도와 변형 속도에 따른 고온 변형특성에 대하여 알아본다.

1.1 비결정질 합금의 정의

1960년 미국의 Duwez는 건(gun)법을 사용하여 Au-Si계의 공정조성합금을 급속응고시킴으로써 액체상이 그대로 응고한 비결정체 금속으로 된다는 것을 발견하였다^[13]. 이런 비결정체 금속은 유리와 비슷한 일부 구조특징을 가지고 있어 금속유리, 비결정질 합금등으로 불리운다.

결정질 금속과 비결정질 금속의 제일 큰 격차는 이러하다. 결정질 금속은 액체가 냉각하여 응고할 때 일정한 응고점에서 원자가 규칙적으로 배열되어 결정체를 형성한다. 비결정질 금속은 액체 상태에서부터 고체 상태로 연속하여 변화하는 것으로서 명확한 변태점이 없으며 고정된 응고점이 없다. 원자가 무질서하게 배열된 구조를 하고 있기 때문에 결정합금과는 매우 다른 기계적 특성 및 물리화학 특성을 나타낸다. 결정질에 비하여 강도와 경도가 크고, 우수한 내식성 및 내마모성을 나타낸다^[1~4].

1.2 비결정질 합금의 발전

앞서 말한 우수한 특성에도 불구하고 그 응용분야는 한정될 수 밖에 없었다. 비결정질 합금을 제조하기 위해서는 $10^5 \sim 10^6$ K/s의 빠른 냉각속도가 필요하므로 제조된 시료는 리본 또는 작은 분말의 형태를 갖기 때문이다.

1990년대에 다성분계 합금에서 합금조성을 조절하면 비결정질 형성능이 향상되어 1~100K/s의 냉각속도에서도 비결정질을 만들어 내게 되었고, 그 후 Mg계, Ni계, Fe계, Zr계, Cu계, Ti계 합금 등에서 벌크 비결정질 합금을 개발하였으며^[14~18], 수십 mm의 비결정질 합금을 injection casting을 이용하여 제조할 수 있게 되었다. 이러한 합금은 3성분계 이상의 다성분계이고, 용질 원소의 총량이 25at% 이상, 3개의 주성분의 원자반경의 차이가 12%이상, 3성분의 혼합열이 큰 음의 수치를 갖는 경험적

특징을 가지고 있다. 비결정질상형성의 원리는 원자직경이 다르고 합금 시 혼합열이 음의 수치를 갖는 원자가 혼재하여 조밀충진도가 높은 무질서 구조를 가짐으로써 높은 과냉각 액체에서 고상과 액상의 계면에너지가 증가하여 결정의 핵생성이 곤란하게 된다. 또한 다성분계의 과냉각액체이므로 원자의 재배열에 따른 결정화반응이 곤란하여 핵생성과 성장을 억제하게 된다. 따라서 결정화 온도인 T_x 이하의 넓은 온도영역에서 과냉각액체가 존재할 수 있고 용융점인 T_m 이하에서도 결정의 석출이 억제되어 높은 비정질형성능을 갖게 된다. 제조방법으로는 주로 copper mold에 비결정질형성능이 큰 합금을 주입하여 제조하고 있으며 물을 이용한 비정질합금 판재의 제조도 시도되고 있다. Table 1에는 1988년에서 2004까지의 약 16년간에 나타난 bulk metallic glass의 주요 합금계와 그 연대를 정리하였다.

비결정질 합금 연구의 발전 경위를 연대순으로 열거하면 다음과 같다.

- 1967년 Au-Ge-Si계의 유리천이현상 발견
- 1968년 Fe-P-B계 비결정질 합금에서의 강자성 특성, 인바(invar)효과
- 1969년 Pd-Ni-P계 비결정질 합금의 제조
- 1970년 Pd-Si계 비결정질 합금에서의 고강도 특성
- 1974년 Fe-Cr-Mo-P-C계에서의 고내식성
- 1975년 Fe-P-C계, Fe-P-B계, Fe-Si-B계에서의 연자성
- 1975년 La-Au계에서의 초전도 특성
- 1980년 비결정질 세선의 제조와 고강도 특성
- 1983년 Fe-Si-B 비결정질 세선의 벌크 하우젠 효과

그 후 1988년까지 비결정질 합금의 연구분야에서 기초과학이나 응용에 있어서 중요한 영향을 주는 성과를 얻지 못하였다. 1980년대 중반부터

초급랭법에 의한 비결정질 합금 연구의 급속한 쇠퇴가 일어났다. 이는 1984년 급속 응고된 Al-Mn계 합금에서 준결정의 발견 및 1986년에 고온초전도 산화물이 발견된 것이 영향을 주었다. 가장 큰 이유는 1960년 이후 만들어진 비결정질 합금에서는 Pd-Ni-P계를 제외하고 10^5K/s 이상의 냉각속도를 필요로 하고, 얻어지는 재료형상도 두께 약 $50\mu\text{m}$ 이하의 테이프, 약 $40\mu\text{m}$ 이하의 분말, 약 $100\mu\text{m}$ 의 세션 등의 얇거나 작은 것에 한정되기 때문에 그 응용도 자성 분야에 한정되고, 다른 분야에서의 응용이 이루어질 수가 없었기 때문이었다.

1980년대 이후 벌크 비결정질 합금의 연구에 있어서 세계적인 몇 개의 연구 성과가 얻어 졌다. 하나는 1984년에 Pd-Ni-P계 합금에서 B_2O_3 플럭스와 함께 용해, 응고를 5회 이상 반복하여 분순물을 제거하는 플럭스법에 의하여 약 8mm 구의 비결정질 합금을 제조한 것이고, 다른 하나는 구조완화 연구에서 완전히 완화된 구조상태를 얻기 위한 연구에서 유리전이 현상을 보이고, 더구나 내부 평형 상태에 있는 과냉각 액체영역의 수많은 합금계에 대한 연구가 1982년 이후 이루어졌다.

1988년에서 1993년 Ti계 비결정질 합금까지 발견된 비결정질 합금과 그 연구 결과가 일본 Tohoku대학 Inoue 등에 의해 발표되었고, 이들 연구는 세계적으로 영향을 미치게되었다.

최근에는 이러한 비결정질 합금을 이용하여 구조용 소재 및 부품으로 이용하기 위한 연구가 진행되고 있다.

Table 1. The essential bulk metallic glass alloy system.

Non-Group VIII elements system	year	Group VIII elements system	year
Mg-Ln-M ¹⁾	1988	Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)	1995
Ln-Al-TM ²⁾	1989	Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1995
Ln-Ga-TM	1989	Co-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1996
Zr-Al-TM	1990	Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Zr-Ln ³⁾ -Al-TM	1992	Co-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Ti-Zr-TM	1993	Ni-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Zr-Ti-TM-Be	1993	Fe-Co-Ln-B	1998
Zr-(Ti, Nb, Pd)-Al-TM	1995	Fe-Ga-(Cr, Mo)-(P, C, B)	1999
Pd-Cu-Ni-P	1996	Fe-(Nb, Cr, Mo)-(C, B)	1999
Pd-Ni-Fe-P	1996	Fe-(Nb, Cr, Mo)-(P, B)	1999
Ti-Ni-Cu-Sn	1988	Co-Ta-B	1999
Ca-Cu-Ag-Mg	2000	Fe-Ga-(P, B)	2000
Cu-Zr	2001	Ni-Zr-Ti-Sn-Si	2001
Cu-(Zr, Hf)-Ti	2001	Ni-(Nb, Ta)-Zr-Ti	2002
Cu-(Zr, Hf)-Ti-(Y, Be)	2001	Fe-si-B-Nb	2002
Cu-(Zr, Hf)-Ti-(Fe, Co, Ni)	2002	Co-Fe-Ta-B-Si	2002
Pt-Cu-P	2003	Co-Fe-Ta-B-Si	2003
Ti-Cu-(Zr, Hf)-(Co, Ni)	2004	Fe-(Cr, Mo)-(C, B)-Ln	2004
Ca-Mg-Zn	2004		

1) M = Ni, Cu, Zn.

2) TM = Fe, Co, Ni, Cu.

3) Ln = Lanthanide Metals.

2. 비결정질 합금의 일반적 특성

2.1 비결정질 합금의 기계적 성질

비결정질 합금은 결정합금에 비하여 매우 높은 강도와 낮은 탄성률을 가지며, 파괴는 벌크의 평면 변형에서도 큰 전단응력을 보이는 등 기계적 성질 및 파괴거동이 자성이나 내식성 등과 함께 이전의 결정합금과는 크게 다르다. 현재까지 밝혀진 기계적 성질 가운데, 강도용 소재로서 특히 중요한 인장압축강도와 탄성률, 피로한도와 파괴인성이 있다.

2.1.1 인장압축강도와 탄성률

비결정질 합금은 인장시험의 응력-변형선도에서 파단 직전까지 탄성적인 거동을 보이고, 강과 같은 결정합금에서 일반적으로 보이는 항복현상을 보이지 않는다. 압축시험에서는 인장시험에 비하여 파괴강도(σ_f)의 크기에 차이는 보이지 않으나, 어느 정도 항복을 보이는 비결정질 합금도 개발되고 있다. 이 경우 명확한 가공경화는 보이지 않는다.^[19]

비결정질 합금의 파괴강도와 영률(E)의 관계를 살펴보면 현재 비결정질 합금의 파괴강도는 La계 비결정질 합금의 1GPa로부터 Co계 비결정질 합금의 초고강도 5GPa까지 이르고 있다. 파괴강도는 E에 비례하고, 같은 E값을 보이는 결정합금의 파괴강도에 대하여 약 3배 크다. 비결정질 합금의 E는 동일강도 수준의 결정합금에 비하여 작으며 약 1/3이다.^[19,20] 대표적인 거시적 인장파괴 양상 및 미시적 파면 양상을 보면 파괴는 하중축에 대하여 약 45도 경사진 최대전단응력면에서 미끄러져 잘리는 모양으로 생기며, 미시적 파면 양상은 점성유동화된 것을 보이는 vein-pattern으로 되어있다.^[20] 그림 1에는 Cu계 비결정질 합금의 파단면에서 관찰할 수 있는 vein-pattern을 나타내었다.

응력-변형선도에서 곡선 아래의 면적이 탄성변형 에너지이며, 금속유리 쪽이 결정합금 보다 매우 크다. 예를 들면 $\sigma_f=1.7\text{GPa}$ 의 Zr계 비결정질 합금의 탄성변형 에너지는 대표적인 고강도, 저탄성한도결정합금인 Ti합금에 비하여 약5배 크다. 이런 금속유리의 성능은 골프채의 타면에 채용되어 골프공의 비거리를 연장하는 우수성을 유감없이 발휘하고 있다.^[21,22]

2.1.2 피로한도

보고된 벌크 비결정질 합금 및 리본상 비결정질 평활재의 피로강도 시험결과에서 벌크와 리본상 어느 쪽도, Pd계 비결정질 합금의 내구비(=피로한도/인장강도)는 약 0.2 크기로 Al계 결정합금의 내구비와 차이가 없다. Ni계 리본상 비결정질은 조성에 따라 내구비가 약 0.12~0.2로 비교적 큰 경우와 약 0.04로 작은 경우로 나누어져 있다. Zr계 벌크 비결정질 합금, Co계 및 Fe계 리본상 비결정질 합금의 내구비는 0.03~0.05로 매우 작다. 벌크 비결정질 및 리본상 비결정질 합금은 고강도지만 내구성에 있어서는 결정합금에 비하여 극단적으로 작은 것이 있다.^[19]

인성이 큰 Zr계 비결정질 합금을 구조용 재료로 사용하는 경우, 피로한도의 향상을 불가피하다. 피로한도에 미치는 나노결정 분산효과를 보면 단상 Zr계 벌크 비결정질 합금의 내구비는 약 0.04인 것에 대하여, Zr계 나노결정 분산 벌크 금속유리(약 3nm의 나노결정이 약 10nm 간격으로 균일하게 분산)의 내구비는 0.13으로 약 3배 향상되었고, 이는 고강도 나노결정이 반복응력 하에서 미끄럼 발생 성장을 억제하기 때문으로 알려져 있다.^[23,24]

2.1.3 파괴인성

비결정질 합금을 구조용 재료로서 쓸 경우, 비결정질 합금이 어떤 크기의 파괴인성치를 가질 것인가 명확히 해두는 것은 중요하다.

Zr계 벌크 비결정질 합금에서 ASTM 규격에 따른 파괴인성시험이 일부 행하여지고 있다. 부하속도가 약 $1\text{MPa m}^{1/2}/\text{s}$ 일 때, 평면변형 파괴인성치 K_{IC} 는 Ritchie^[25] 등과 Fujita^[26] 등의 결과에 의하면 약 $40\text{MPa m}^{1/2}$ 로 꽤 큰 값을 보이고 있다.

2.2 비결정질 합금의 화학적 성질

일반적으로 비결정질 합금은 높은 내식성을 갖고 있다고 알고 있으나 이는 일정한 조건을 만족시킬 때에 한한다. 1974년 Naga 등이 Fe-Cr-반금속원소합금에서 처음으로 고내식성 비결정합금을 발견하였다. 합금중에 Cr은 8at% 이상, 반금속원소로서 P, 또는 P와 C가 조합되어 있는 경우에 한해서였다.

2.2.1 Zr-TM-Al계 비결정질 합금(TM=천이금속)^[27]

Zr-TM-Al계 비결정질 합금은 여러 가지 기계적 성질도 우수하여 많이 응용될 수 있는 합금으로, 대표적인 것으로 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ 비결정질 합금은 묽은 황산 중에서는 높은 내식성을 보이나 HCl 수용액 중과 같이 산성이고 염화물이온이 존재하면 내식성이 매우 낮다. Zr의 일부를 부동태화 원소(Nb, Ta, Cr 등)로 치환시키면 내식성이 향상된다. 특히 Nb이 내식성 향상에 효과가 크다. Zr을 20%정도 Nb으로 치환하면 내식성을 순수 Nb의 내식성과 비슷해진다. 1N HCl 용액 중에서 동 전위분극곡선을 검토하였을 때, Nb이 없는 합금은 내공식성이 전혀 없으나 Nb

을 첨가하면 공식발생 전위가 올라가고 내공식성이 개선되는 것을 발견하였다.

2.2.2 Fe-Cr-Mo-P-C-B계 비결정질 합금^[27]

높은 내식성을 보인 비정질 합금은 Fe-Cr-P-C 합금계가 처음으로 알려졌는데 그 부동태 피막은 결정질합금에서와 같이 수화옥시수산화크롬이 주성분이라는 것이 밝혀졌다. 일반적으로 Cr을 함유한 합금의 부동태 피막의 성분은 모두 같은데 특히 급랭 비결정질 Fe-Cr-P-C 합금에서는 Cr의 농축도가 높고 3at% Cr의 합금에서도 결정질이라면 Fe-19mass% Cr 합금 표면피막정도의 Cr³⁺ 농도를 가진 피막을 생성한다. 결정질 Fe-Cr계 합금에 Mo를 첨가하면 염화물 이온을 함유한 가혹한 환경에서도 안정된 부동태피막을 생성한다. 또 Fe-Cr-Mo계 합금에 P, C, B를 첨가한 비결정질 합금은 Fe-Cr-Mo계 결정질 합금에 비하여 내식성은 매우 높다.

2.2.3 Cu-Zr-Ti 및 Cu-Hf-Ti계 비결정질 합금^[27]

Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 및 Cu₆₀Hf₂₅Ti₁₅ 비결정질 합금의 내식성은 NaOH 용액 중에서 특히 높으나 산성용액중이나 염화물 이온이 존재하는 환경에서는 내식성을 매우 낮은 문제점을 나타낸다. Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 및 Cu₆₀Hf₂₅Ti₁₅는 실온 대기 중의 1N HCl 용액중에서 각각 0.66mm/y와 0.34mm/y의 부식 속도를 보이는데 Nb를 6~8at%정도 첨가시킴으로서 기계적 성질을 저하시키지 않고 내식성을 향상시킬 수가 있다. 또 Ni과 Nb을 동시에 첨가하면 더욱 내식성을 향상시킬 수가 있으며, Ni과 Nb을 복합 첨가함으

로써 Nb 단독사용보다 Nb 사용을 대폭 절감하여 원가를 낮출 수 있고 기계적 성질도 악화되지 않는다.

2.3 비결정질 합금의 자기적 성질

비결정질 합금은 구조적으로 원자의 무질서한 배열로써 자기벽 (domain wall) 이동이 원활하고, 결정자기이방성(crystal magnetic anisotropy)이 매우 작아서 높은 투자율(magnetic permeability)을 나타내고 전기저항(resistivity)이 높아서 와전류 손실을 감소시킬 수 있는 특징을 갖고 있다. 대부분이 Fe 및 Co계 비결정질 합금이 주류를 이루고 있다. 보통은 P, B, C와 같은 metalloid 원소를 약 20at% 포함하고 있으며, 이 원소들이 포화자기 모멘트를 감소시킨다. 비결정질 합금의 강자성은 결정질 재료와 근본적으로 다르지 않다. 우수한 연자기 특성(soft magnetic properties)은 열처리에 의해 향상되는데, 이는 급속 냉각법으로 제조할 때 잔류한 응력에 기인한다. 따라서, 보통은 Curie 온도이상 결정화 온도 이하의 온도에서 열처리를 통해 잔류 응력을 완화하고 냉각 시에는 자장 중에서 냉각하여 자장 방향으로 180°자구를 형성시킴으로써 자기 이방성을 부여하게 된다. Table 2에는 비결정질 합금과 기존의 기능소재인 전기강판, 펄열로이, 페라이트와의 자성특성을 비교하였다. 기존 소재에 비하여 보자력(Hc)과 전기저항이 낮으므로 자심소재로 사용시 에너지절감 및 열 발생을 억제할 수 있다. 실제적으로 규소강판에 비하여 자심손실은 1/3에 불과하다. 또한 투자율이 높고 주파수대별 적용범위가 광범위하여 전자부품에 적용시 소형화 및 특성 향상이 가능하다.

고투자율 재료로서 자기헤드, 승압트랜스, 가포화리액터용 core, noise filter, choke core 등이 있고 고자속밀도 재료로서 전자용 트랜스, 고속

모터 철심 및 pulse 트랜스등에 사용되며, 또한 고자왜성 재료로서 디지털, 응력센서, 상센서 및 거리센서등이 실용화 되어 있다. 현재의 대표적인 응용분야로는 변압기 및 전자부품 소재로의 활용이 활발히 진행되고 있다. 변압기는 전력계통에 필수적인 기기로서, 한국전력공사의 송배전 손실률은 6.3%로 선진국 수준에 접근하고 있으며, 현재는 거의 한계치에 이르고 있다. 세계적으로 energy에 대한 가치관이 높아졌으며, 저손실화 소재에 대한 요구가 높아지게 되었고, 기존의 규소강판과는 제조방법이나 성질이 전혀 다른 비결정질 합금이며 변압기의 철손을 현재보다 1/5~1/3로 저감할 수 있는 획기적인 소재로 변압기 철심소재로써 비결정질 합금을 사용하고 있다. Table 3에는 현재사용되고 있는 규소강판과 비결정질 합금의 철심재료의 특성을 나타내었다.

Table 2. Comparison of magnetic properties between the metallic glass alloy and conventional materials.

소 재	전기강판	펄 열 로 이		ferrite Mn-Zn	비결정질 합금	
		50 Ni	80 Ni		Co-base d	Fe-base d
포화자속밀도, Bs(G)	20,000	15,500	7,400	5,000	5,800	15,600
보자력, Hc(Oe)	0.5	0.15	0.03	0.1	0.005	0.03
초투자율, μ_i	1,500	6,000	40,000	3,000	60,000	5,000
최대투자율, μ_m	20,000	60,000	200,000	6,000	1,000,000	50,000
각형비, Br/Bs(%)	-	-	-	30	80	-
응용범위	변압기, SMPS, choke core saturable core, inverter bead core, DC to DC, AC to AC converter spike killer, UPS, High frequency transformer ISDN pulse trans.,etc.					

Table 3. Comparison of core loss between the metallic glass alloy and silicon steel.

구 분		Metglass 2605SC	Metglass 2605S2	방향성 규소강판
조 성 (%)		$Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$	$Fe_{78}B_{13}Si_9$	$Fe_{96.5}Si_{3.5}$
자 기 특 성	포화자속밀도	1.6T	1.56T	2.03T
	철손(W/kg)	0.22	0.17	0.72
	여 자 VA(VA/kg)	0.30	0.18	0.28
	Curie 온도(°C)	370	415	745
	밀도(g/cm ³)	7.32	7.18	7.65
점 적 율 (%)		75	75	97
저 항 (Ω-cm)		125×10^{-6}	130×10^{-6}	45×10^{-6}
크기	최 대 폭	150	150	1,000
(m)	두 께	50E(-3)	50E(-2)	0.27-0.3

2.4 비결정질 합금의 성형성

비결정질 금속의 상식을 뛰어넘는 특성은 향후 전망을 밝게 하고 있다. 그러나 비결정질이 가지고 있는 다음과 같은 두가지의 특성 때문에 기존의 결정질재료와는 전혀 다른 성형공정의 개발이 요구된다. 첫 번째로 비결정질은 열역학적으로 준안정 상태이기 때문에 열이나 기계적인 에너지를 외부에서 가하게 되면 결정질로의 상변화가 일어날 수 있다^[28]. 따라서 성형시 비결정질의 상변화를 억제하거나 제어할 수 있어야 한다. 두 번째로 비결정질이 갖고 있는 고유한 기계적 특성으로는 가공경화가 일어나지 않고 심지어는 가공연화가 일어난다는 것이다. 일반 결정질 합금의 경우에는 전위의 이동에 의해 소성변형이 일어나며, 전위와 결정입계 또는 결정내의 제2상과의 상호 작용에 의해 가공시 가공경화가 일어나기 때문에 시료의 균일변형(homogeneous deformation)을 얻기 쉽다. 그러나 비결정질의 경우에는 전위의 이동에 의한 변형이 일어나는 것이 아니라, 원자의 전단변형에 의해 변형이 일어나며 가공경화가 일어나지 않기 때문에 아주 좁은 영역에 전단변형이 집중되어 shear band를 형성하며 변형된다^[6,7]. 압축응력 상태에서는 여러개의 shear band가 생성되어 비교적 균일한 변형을 어느 정도 일으킨 후 파괴가 일어날 수 있지만, 인장응력을 받는 경우에는 한두개의 shear band 만이 생성된 후 이들이 전파되어 파괴가 일어난다. 즉 결정질과 같이 균일한 변형을 얻기 힘들고 불균일변형(inhomogeneous deformation)이 일어난다^[29~31]. 이러한 성형시 문제를 야기시키는 불균일 변형을 억제하고 복잡한 최종형상으로의 성형을 위해서는 비결정질을 가열하여 고온에서 일어나는 점성유동(viscous flow)를 이용하여야 한다^[10]. 따라서 준안정상인 비결정질을 유지하기 위해서는 저온의 공정이 요구되고, 균일변형을 위해서는 고온공정이 필요하다는 서로 상반되는 조건을 충족시켜야 한다. 비결정질 형성능이 우수한 재료는 일반적으로 유리화온도 T_g 와 결정화온도 T_x 사

이의 온도구간이 크며, 이 온도 영역에서는 점성유동에 의한 초소성이 일어날 수 있기 때문에 성형공정은 Tg 근처의 온도에서 가능하다^[32~35]. 비결정질이 우수한 성형성을 갖는다는 것은 고온에서의 점성유동을 이용한 성형이 가능하다는 것을 나타낸다. 이러한 비결정질의 특성을 이용하여 온도와 변형 속도에 의한 deformation mechanism map을 작성할 수 있으며, 그림 2에 Zr계 비결정질합금의 deformation mechanism map을 나타내었다.

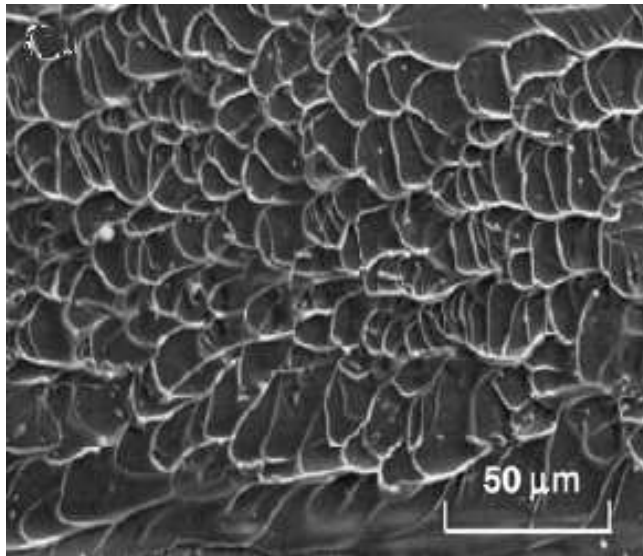


Figure 1. SEM images showing the distinct vein patterns on the fracture surface of $\text{Cu}_{52.5}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{11.5}\text{Ni}_6$.^[36]

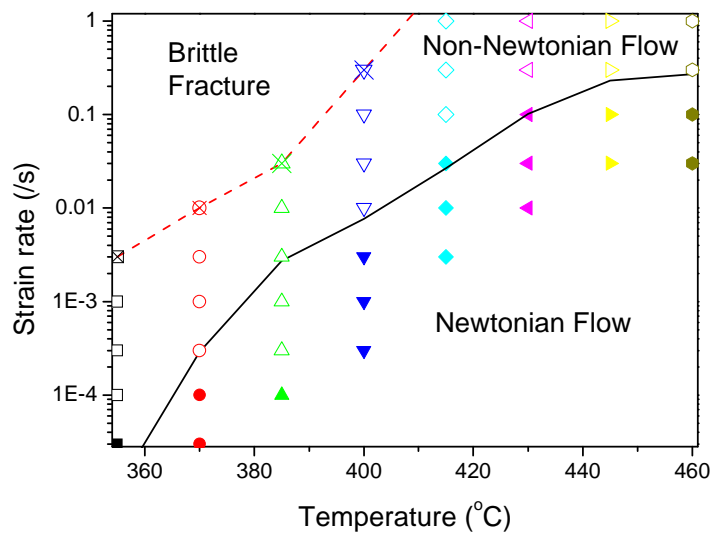


Figure 2. Empirical deformation map for Zr-base bulk metallic glass.^[37]

3. 실험 방법

3.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 재료는 Fe계 합금으로 화학조성은 $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ 와 $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ 이며 Ar가스 분위기 중에서 수냉중인 copper mold내에 코일 유도가열 방식으로 용융된 합금을 사출하여 급속응고 시키는 Injection copper mold casting으로 제조하였다. 제조된 시편은 그림 3에서 보여지는 것과 같이 최대 지름 3mm, 길이 약 40mm의 봉상형태의 시편으로 얻어졌다.

$\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ 합금의 경우 X-선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 시험 및 열 분석기(Differential Thermal Analysis, DTA)를 통해 비결정질 단상 형성을 확인하였으며, $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ 합금의 경우 결정질과 비결정질의 혼합상임을 확인하였다. 그림 4, 그림 5에는 각각에 대한 DTA결과를 나타내었다. 그림 6, 그림 7는 각각에 대한 X-선 회절 도형을 보여주고 있는데 $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ 합금의 경우 지름 3mm 에서는 일부 $\alpha\text{-Fe}$ 의 생성으로 결정상이 형성되었음을 확인할 수 있으며, $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ 합금은 ribbon 형태에서는 비결정질 상을 보여주고 있으나, 지름 1mm 이상에서는 대부분 결정질이 형성된 것을 볼 수 있다. 그림 8은 각 합금의 SEM 조직사진을 나타내었는데 지름 3mm의 $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ 합금에서는 비결정질 기지에 결정상이 형성된 것을 볼수 있고, $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ 합금은 두개의 결정질상으로 이루어져 X-선회절과 열분석시험 결과와 일치함을 알수있다.

(a)



(b)



Figure 3. Image of (a) $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy (as cast) and (b) $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ alloy (as cast).

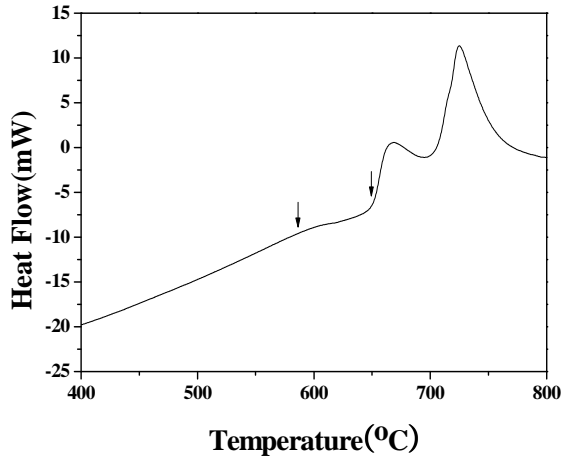


Figure 4. Result of $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy with differential thermal analysis.

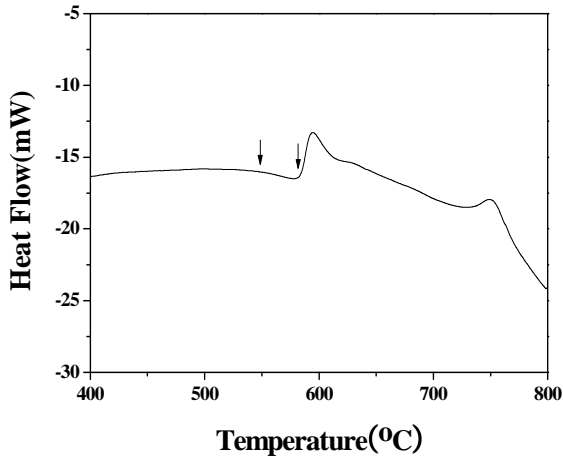


Figure 5. Result of $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy with differential thermal analysis.

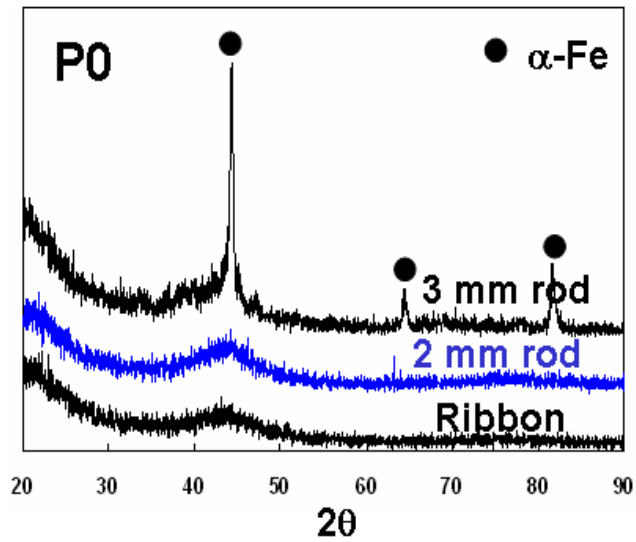


Figure 6. X-ray diffraction pattern of Fe_{43.8}Mn_{10.7}Mo_{12.7}Cr_{15.6}B_{5.6}Y_{1.5}Co_{4.9} alloy with various diameter.

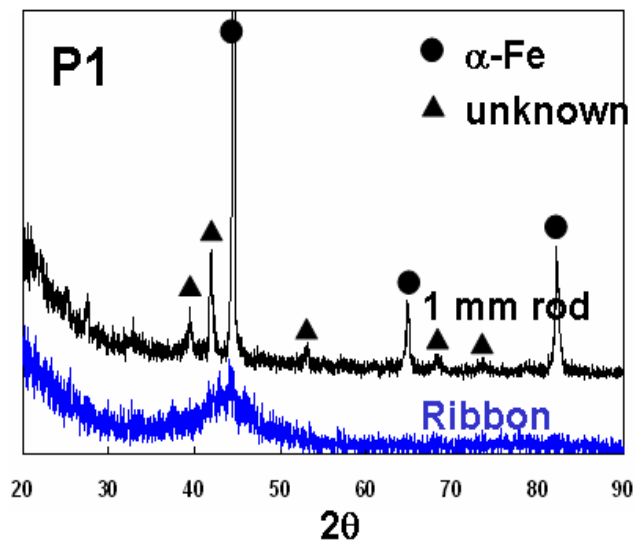
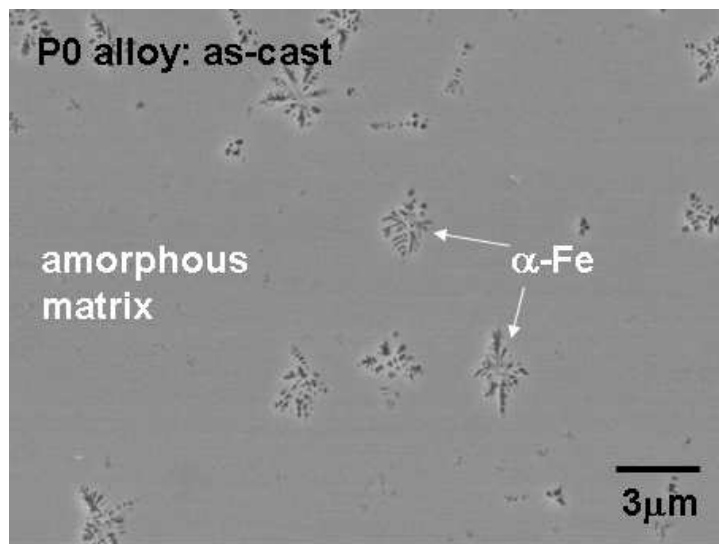


Figure 7. X-ray diffraction pattern of Fe₅₆Co_{5.6}Si_{2.4}Zr_{6.5}B_{13.5} alloy with various diameter.

(a)



(b)

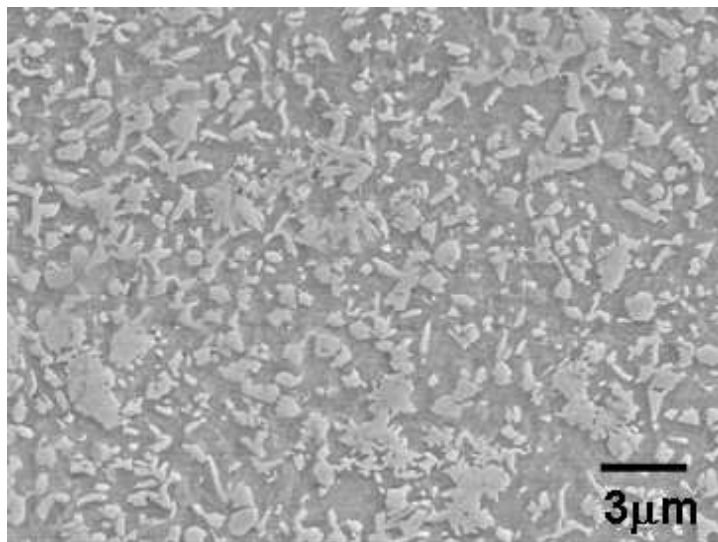


Figure 8. SEM image of (a) Fe_{43.8}Mn_{10.7}Mo_{12.7}Cr_{15.6}B_{5.6}Y_{1.5}Co_{4.9} alloy with 3mm diameter and (b) Fe₅₆Co_{5.6}Si_{2.4}Zr_{6.5}B_{13.5} alloy with 2mm diameter.

3.2 고온 압축 실험

봉상형태의 시편을 습식연마를 통해 지름 2mm 길이 4mm의 봉상형태의 압축시편을 제작하였다. 고온 압축 시험은 spot 용접기를 이용하여 시편에 thermocouples을 장착하고 직접 통전 가열방식으로 초당 약 5000°K까지 승온이 가능한 GLEEBLE SYSTEM(그림 9)을 이용하여 최대 50% 공칭변형을까지 시험하였으며, $10^{-3}/s \sim 10^{-1}/s$ 변형속도 범위에서 단축 압축 시험을 행하였다. 빠른 변형 속도 조건에서는 실제압축시험이 수초이내에 끝나므로 많은 데이터를 확보하기 위하여 1초에 최대 1000개의 데이터를 수집하였다. 유리 천이 온도와 결정화 개시 온도를 참고하여, 전체 과냉 액상 영역과 결정화 개시 온도를 약간 넘는 범위까지를 포함하는 580 ~ 660°C의 온도범위에서 20°C 간격으로 압축 시험을 행하였는데, 목표 온도까지 도달하는데 1초당 10°C의 승온 속도로 가열하여 목표 온도에서 1분간 안정화 후에 압축실험을 행하였다.

$Fe_{43.8}Mn_{10.7}Mo_{12.7}Cr_{15.6}B_{5.6}Y_{1.5}Co_{4.9}$ 합금의 경우 spot 용접을 통한 thermocouples 장착에 어려움이 있어 그림 10에서 나타낸 바와 같이 Instron에 전기로(electric heating furnace)를 설치하여 고온 압축 시험을 행하였고, 이용한 고온 압축 실험의 시험온도는 열분석 곡선에서 얻은 유리천이온도와 결정화개시 온도 범위를 포함한 580~700°C의 온도 범위에서 20°C 간격으로 압축시험을 행하였고, 목표 온도에서 5분간 안정화 후에 압축 실험을 행하였으며, $10^{-4}/s - 10^{-1}/s$ 변형 속도 범위에서 단축 압축 시험을 실시하여 온도와 변형 속도의 변화에 따른 변형 거동을 조사하였다.



Figure 9. Appearance of GLEEBLE SYSTEM and fixtures with specimen installed.

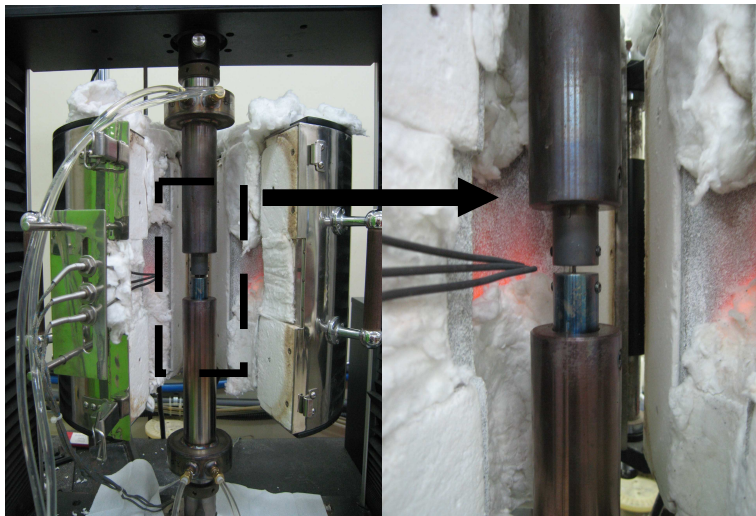


Figure 10. Appearance of fixtures with specimen installed within the electric furnace.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 고온 압축 변형에서 변형속도의 영향

그림 11(a)~(i)는 $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ 합금의 상온에서 700°C 의 온도에서 $10^{-1}/\text{s} \sim 10^{-4}/\text{s}$ 의 변형 속도로 압축 시험을 통해 얻어진 응력 - 변형률 그래프들이다. 그래프에서 보는 바와 같이, 평균 약 4%정도의 변형후 파괴가 일어난 것을 볼 수 있다. 모든 그래프에서 전단 변형이 주도하는 취성 파괴가 일어났으며, 파괴까지는 거의 선형의 응력 - 변형률 관계를 갖게 되어 microplasticity는 거의 존재하지 않았다. 변형속도에 따라 압축강도의 값이 크게 변화하는 것을 볼 수 있는데 특히, 그림 11(g)에서 보는 것과 같이 시험온도 680°C 에서는 변형 속도가 가장 큰 $10^{-1}/\text{s}$ 일 때와 변형 속도가 가장 작은 $10^{-4}/\text{s}$ 일 때의 압축강도 값의 차이는 약 1.3Gpa 정도의 차이가 나지만, 그림 11(c)의 시험온도 600°C 에서는 변형 속도에 따른 압축강도의 차이는 약 600MPa 정도로 작은 것을 볼 수 있다. 또한 시험 온도가 낮을 때는 변형 속도가 큰 쪽이 높은 압축 강도를 나타내지만 시험 온도가 640°C 이상일 경우에는 변형 속도가 적을 수록 큰 압축강도를 나타내는 것을 볼 수 있다.

그림 12에는 $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ 합금의 각 온도와 변형 속도에 따른 peak stress의 변화를 나타내었다. 변형 속도가 커짐에 따른 peak stress는 대체로 커지는 경향을 나타내고 있으나, 온도가 640°C 이상일 경우에는 변형 속도가 커짐에 따라 peak stress는 감소하는 경향을 나타내고 있다.

그림 13(a)~(g)는 $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ 합금의 상온에서 680°C 의 온도에서 다양한 변형 속도 값을 갖는 압축 시험을 통해 얻어진 응력 - 변형률 그래프들로 각각의 온도와 변형 속도에서 평균적으로 30%이상의 연신율을 나타내고 있다.

그림 14에는 $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ 합금의 온도와 변형 속도에 따른 peak stress의 변화를 나타내었다. 같은 온도에서 변형 속도가 작아질수록 최대 압축 응력은 작아지는 것을 확인할 수 있으며, 560°C 의 온도에서 가장 빠른 $10^{-1}/\text{s}$ 의 변형 속도에서 최대 응력은 약 1650MPa 이고, 가장 느린 $10^{-3}/\text{s}$ 의 변형 속도에서 최대 응력은 약 1170MPa 로써 변형 속도 변화에 따라 약 30%정도의 최대 압축 응력이 감소하였다. $560 \sim 660^\circ\text{C}$ 의 온도에서는 가장 빠른 변형 속도에서의 최대 응력에 비해 가장 느린 변형 속도에서의 최대 압축 응력의 감소비는 약 30% 가량 이었으나, 680°C 에서의 감소비는 약 45% 정도로 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 동일 변형 속도에서 시험온도가 증가할수록 peak stress는 감소하는데 변형 속도가 낮아질수록 감소폭이 더 커진다.

그림 15에는 $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ 합금의 $5 \times 10^{-3}/\text{s}$ 변형 속도에서 상온부터 결정화 온도 이상까지 시험 온도를 변화시켜 peak stress의 변화를 나타내었다. 과냉액상영역 이전의 온도구간에서의 peak stress는 약 2300MPa 정도의 높은 값을 나타내지만 온도가 높아지면서 약 600°C 정도에서의 peak stress는 1400MPa 정도로 떨어지는데 이는 유리전이온도인 600°C 를 지나 과냉액상영역에서의 변형에 의한 것으로 생각된다.

4.2 고온 압축 변형에서 온도의 영향

그림 16(a)~(g)는 $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ 합금에서 $10^{-1}/\text{s} \sim 10^{-4}/\text{s}$ 의 변형 속도 범위에서의 각기 다른 온도에 대한 압축 시험을 통해 얻어진 응력 - 변형률 그래프이다. 변형 속도가 $5 \times 10^{-2}/\text{s}$ 일 때, 시험 온도가 580°C 에서 가장 높은 압축강도 값인 약 3GPa 의 압축강도 값을 보여주고 있다. 시험 온도가 상온, 580°C , 620°C 에서는 변형 속도에 관계없이 거의 비슷한 압축강도 값을 나타내는 것을 볼 수 있다. 또한

변형 속도가 $5 \times 10^{-2}/s$ 일 경우 시험 온도에 따른 압축강도 값의 편차가 가장 크게 나지만 변형 속도가 작아질수록 온도에 따른 압축강도의 편차는 작아지는 것을 볼 수 있는데, 이로써 시험 온도에 대한 영향은 변형 속도가 클수록 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 특이한 점은 결정화 개시 온도를 넘어선 $700^\circ C$ 에서도 소성변형을 발견할 수 없었으며, 2GPa 이 넘는 높은 압축 강도를 나타내는 것을 볼 수 있다. 그림 11(i)에서 보는 것처럼 결정화 개시 온도를 훨씬 넘어선 $750^\circ C$ 에서도 소성변형을 발견할 수 없었으며, 파괴까지 선형의 응력 - 변형률 관계를 가지는 취성 파괴를 보여주고 있으며 2.6GPa의 압축 강도를 나타내었다.

그림 17(a)~(d)는 $Fe_{56}Co_{5.6}Si_{2.4}Zr_{6.5}B_{13.5}$ 합금에서 $10^{-3}/s \sim 10^{-1}/s$ 의 변형 속도 범위에서의 각기 다른 온도에 대한 압축 시험을 통해 얻어진 응력 - 변형률 그래프이다. 변형 속도가 같을 때 시험 온도가 높을수록 최대 압축 응력은 작아지고 있으며, 이는 그림 18에 나타낸바와 같이 $Fe_{56}Co_{5.6}Si_{2.4}Zr_{6.5}B_{13.5}$ 합금의 경우 온도가 높을수록 변형 속도가 작을수록 최대 압축 응력은 낮아지고 있다.

4.3 파단면

그림 20과 그림 21에는 각각 $Fe_{43.8}Mn_{10.7}Mo_{12.7}Cr_{15.6}B_{5.6}Y_{1.5}Co_{4.9}$ 합금과 $Fe_{56}Co_{5.6}Si_{2.4}Zr_{6.5}B_{13.5}$ 합금의 파단면 사진을 나타내었다. $Fe_{43.8}Mn_{10.7}Mo_{12.7}Cr_{15.6}B_{5.6}Y_{1.5}Co_{4.9}$ 합금의 경우 그림 20(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 실온에서 시험한 압축시편의 파단면에서는 비결정질 합금의 전형적인 vein-like pattern 파단면을 보여주고 있으며 shear band와 microcrack이 표면 근처에서 관찰이 되었다. 그림 20에서 보여지는 울퉁불퉁한 파단면은 D.W. Xing^[36] 등이 말하는 잎맥과 비슷한 모양의 radiating vein pattern, 물웅덩이 같은 모양의 meniscus vein pattern, 앞의 두가지 pattern과는 다른 elongated and striated vein pattern에 의해 만들어지

는 울퉁불퉁한 파단면과 같은 것으로 생각된다^[36,38]. 또한, 압축시험의 모든 시편이 취성파단이 일어났으며, 또한 대부분의 시편에서 많은 작은 조각으로 파단되었다. 이는 G. Wang등이 말하는 바와 같이 높은 응력 레벨과 파단시의 shock wave로 인해 하나의 크랙이 다른 크랙을 발생시켰기 때문으로 생각된다^[39]. 그러나 680℃와 700℃에서의 압축시험의 파단면은 파단 직전까지 항복 없이 비결정질 구조의 취성 파단 형태를 보여주는 것으로 생각되며 시험온도가 결정화 온도 이하임에도 압축시험 결과는 취성 파단 형태를 보이고 있다. 특히 결정화 온도를 넘어선 700℃의 압축 시험에서는 결정화로 인해 결정질 금속의 연성파단 특징인 dimple이 관찰되어야 하나 연성파단의 특징인 dimple을 관찰할 수 없었다. 이는 Instron에 설치된 (electric heating furnace)의 가열속도의 조절에 어려움이 있어 가열속도가 120℃/min 정도의 빠른 승온으로 결정화가 충분히 일어날 시간적 여유가 부족했기 때문으로 생각된다.

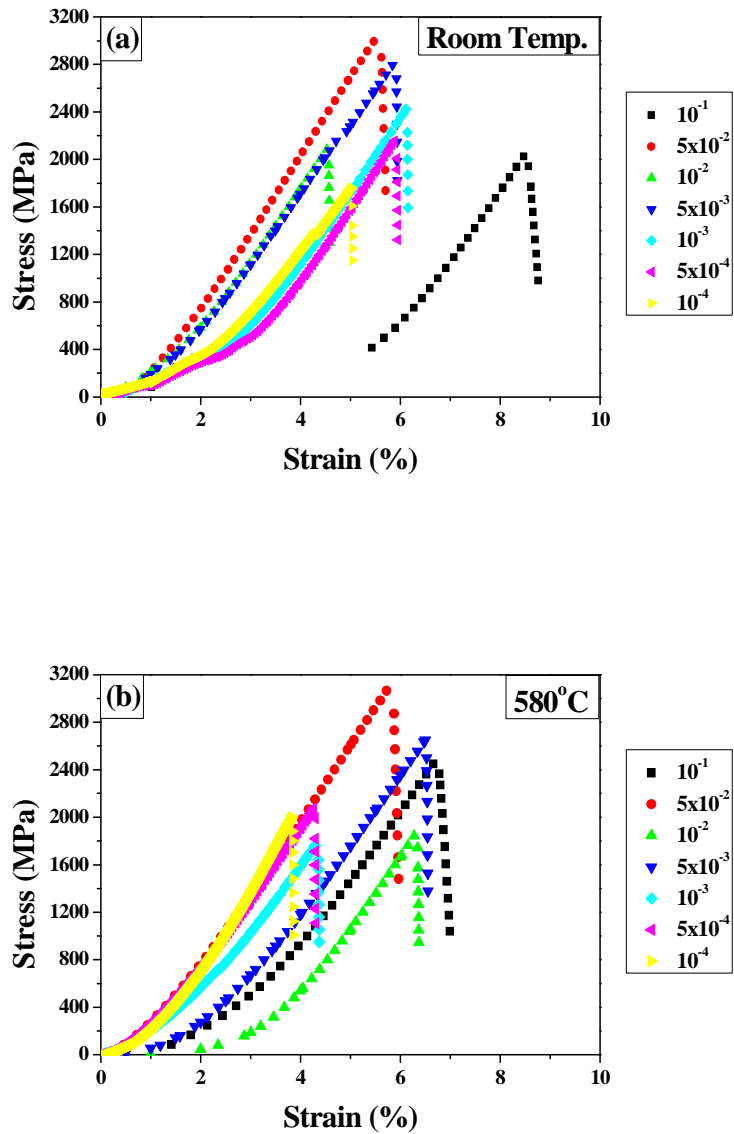


Figure 11. Stress-strain curves for $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ with various strain rate at the isothermal temperature of (a) room temperature and (b) 580°C.

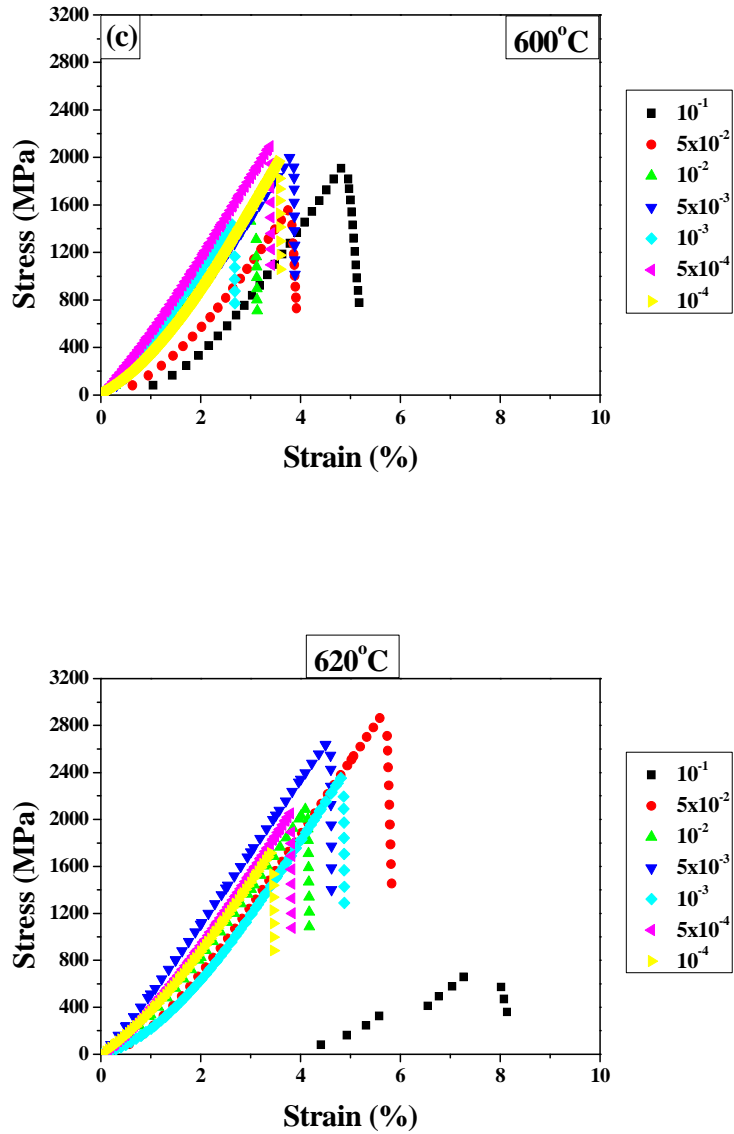


Figure 11. Stress-strain curves for $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ with various strain rate at the isothermal temperature of (c) 600°C and (d) 620°C .

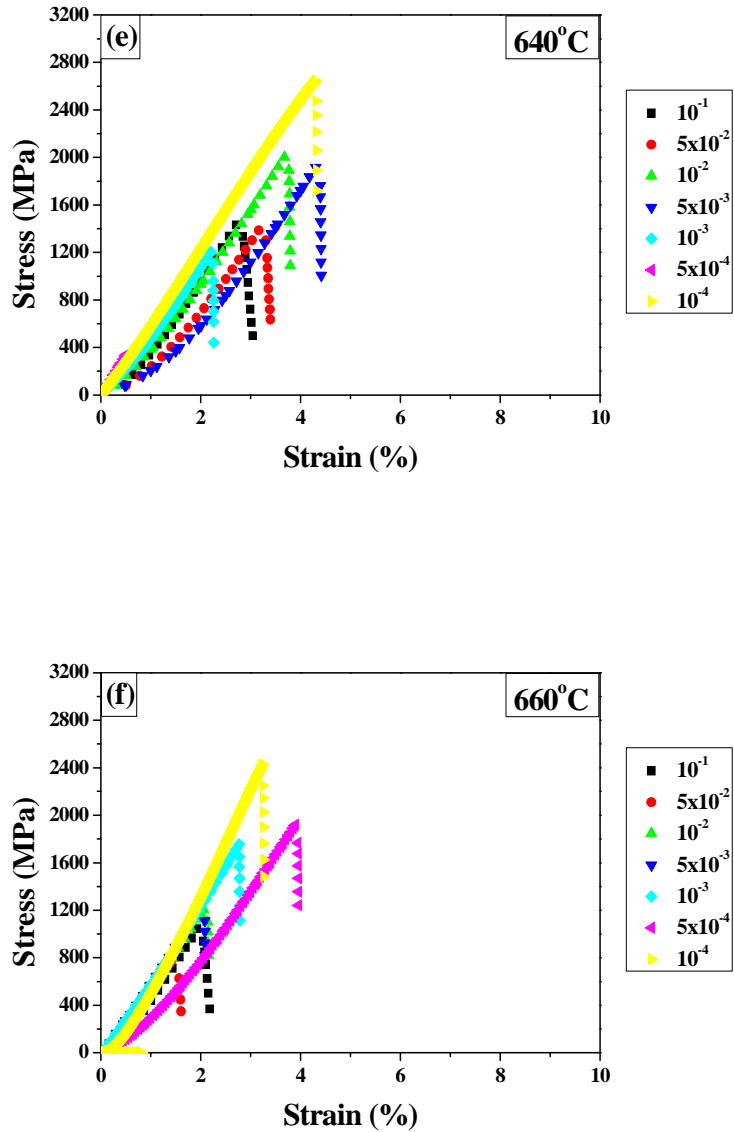


Figure 11. Stress-strain curves for Fe_{43.8}Mn_{10.7}Mo_{12.7}Cr_{15.6}B_{5.6}Y_{1.5}Co_{4.9} with various strain rate at the isothermal temperature of (e) 640°C and (f) 660°C.

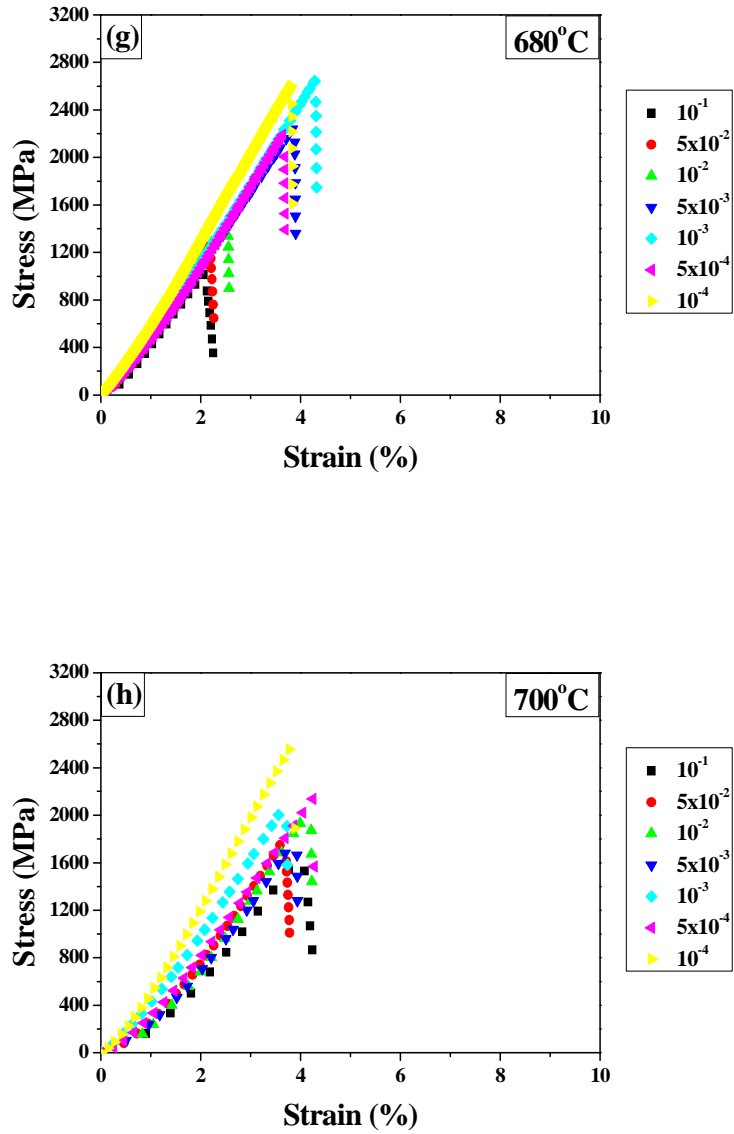


Figure 11. Stress-strain curves for $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ with various strain rate at the isothermal temperature of (g) 680°C and (h) 700°C .

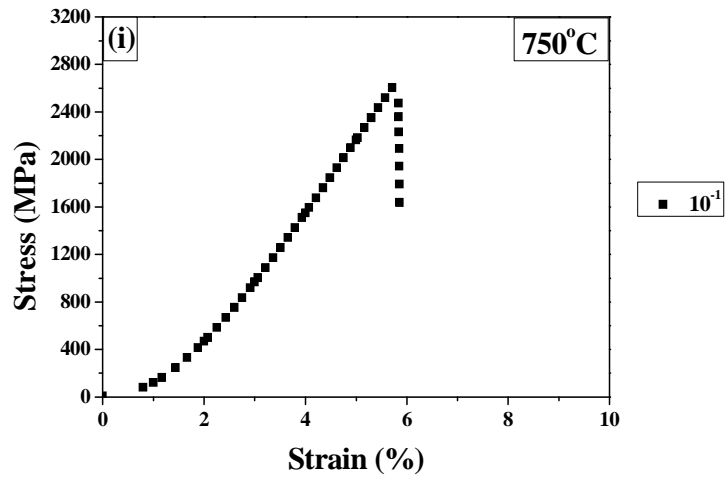


Figure 11. Stress-strain curves for $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ with various strain rate at the isothermal temperature of (i) 750°C .

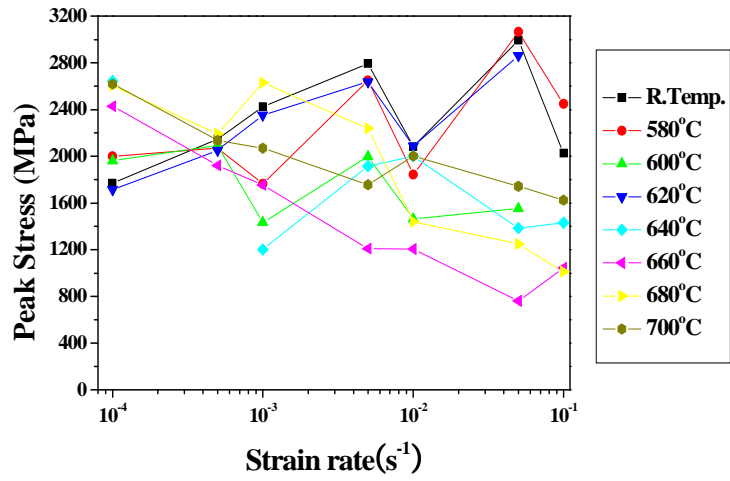


Figure 12. The change of peak stress for $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy with at various test temperature as a function of strain rate.

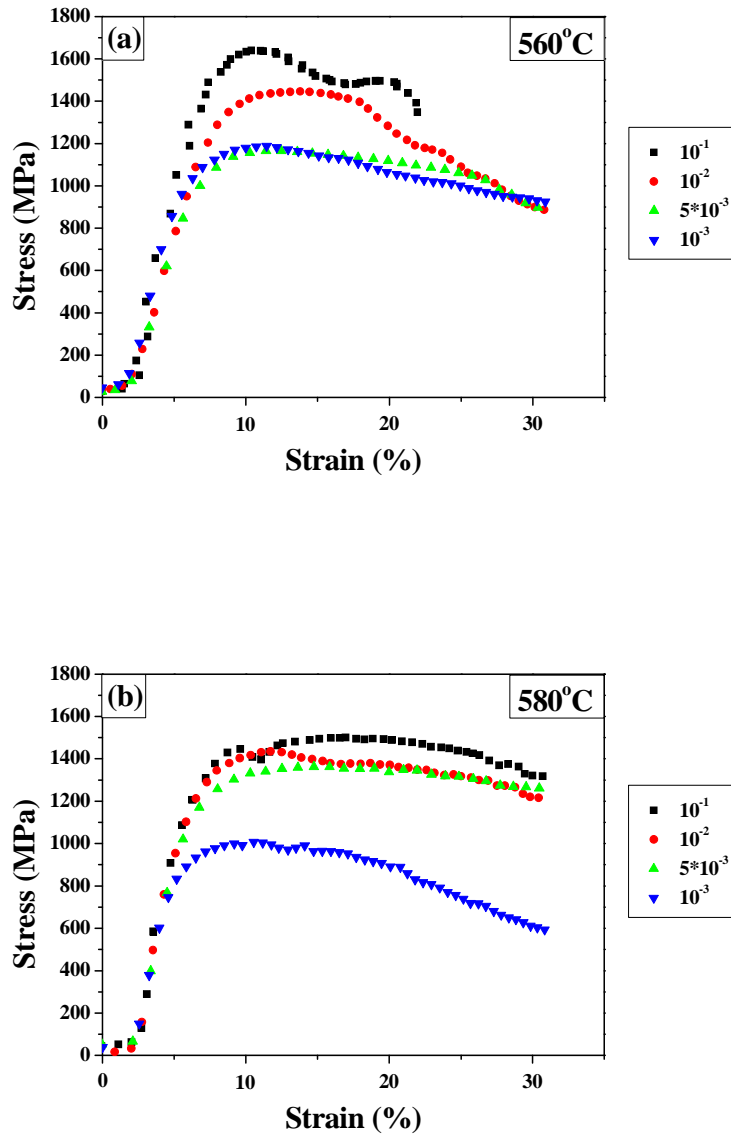


Figure 13. Engineering stress-strain curves for $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{0.5}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ with various test strain rate at the isothermal temperature of (a) 560°C and (b) 580°C .

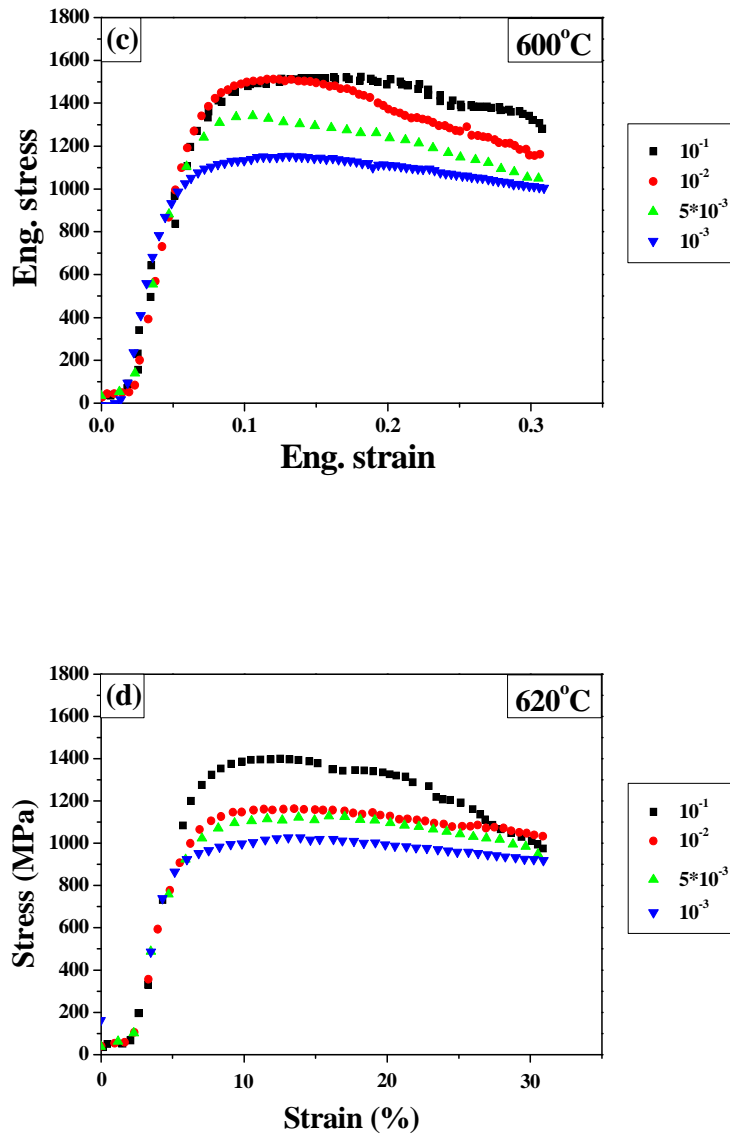


Figure 13. Engineering stress–strain curves for $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{0.5}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ with various test strain rate at the isothermal temperature of (c) 600°C and (d) 620°C .

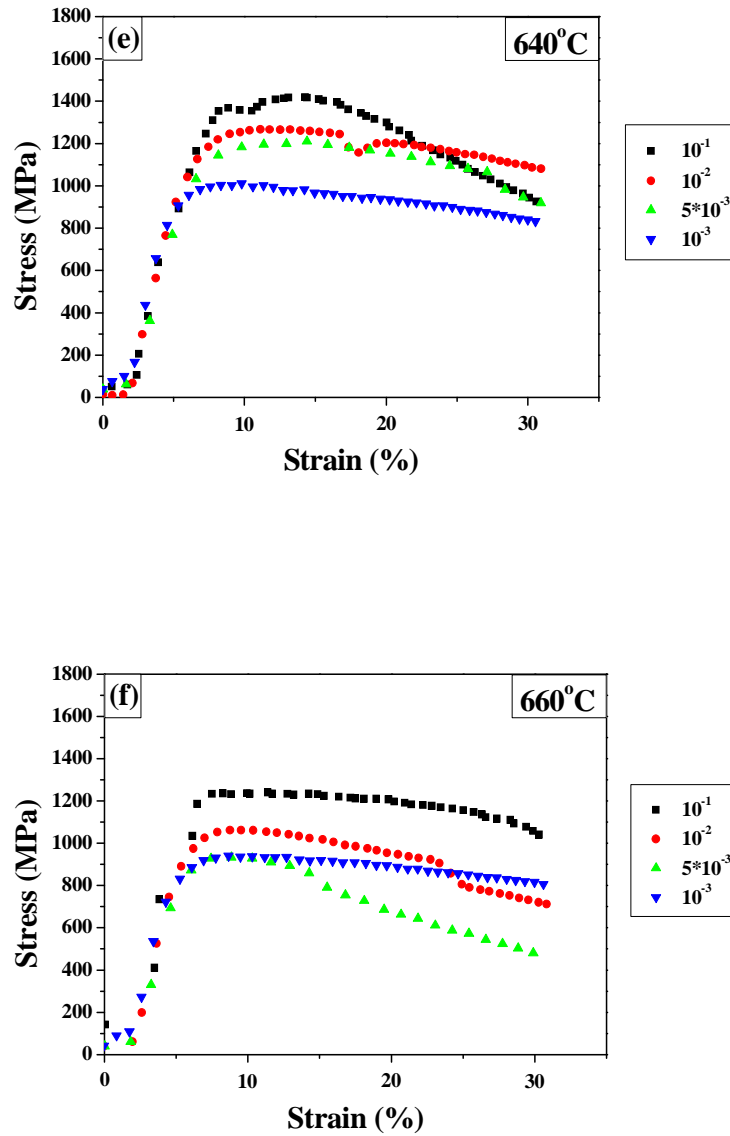


Figure 13. Engineering stress-strain curves for $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{0.5}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ with various test strain rate at the isothermal temperature of (e) 640°C and (f) 660°C .

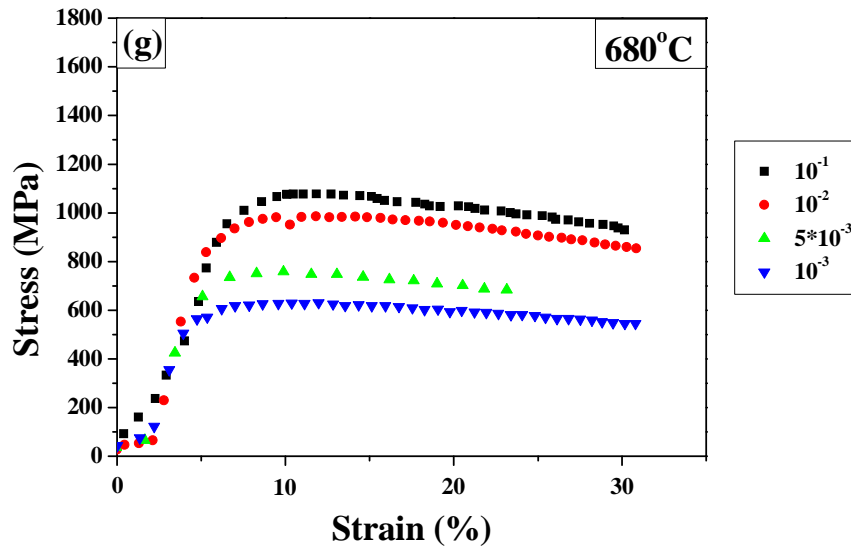


Figure 13. Engineering stress-strain curves for Fe₅₆Co_{5.6}Si_{2.4}Zr_{6.5}B_{13.5} with various test strain rate at the isothermal temperature of (g) 680°C.

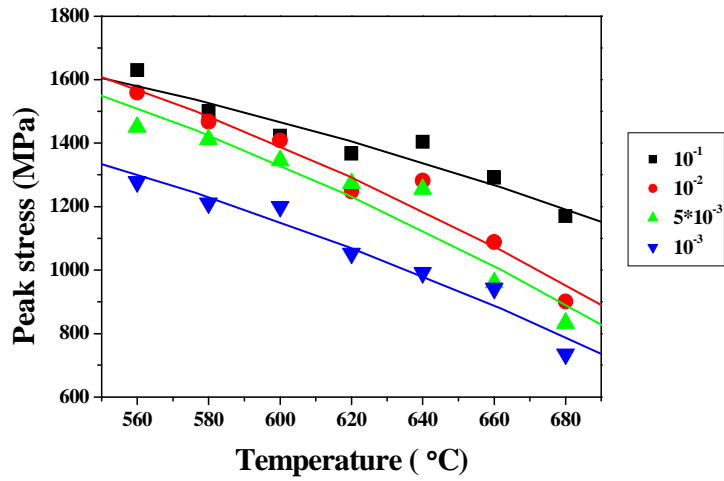


Figure 14. The change of peak stress for $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ alloy with at various test temperature as a function of strain rate.

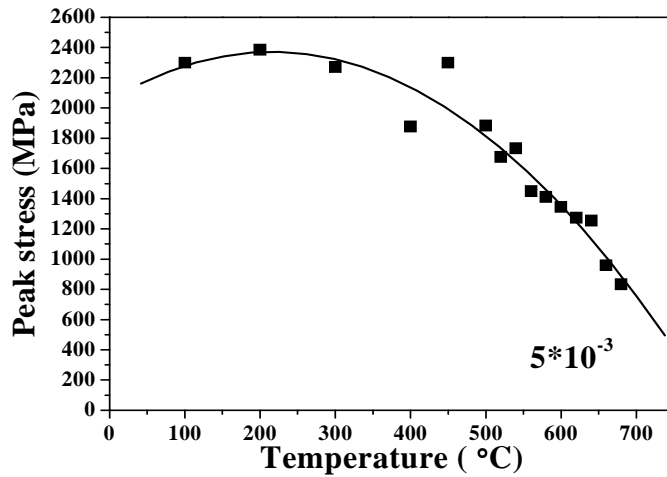


Figure 15. The change of peak stress for $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ alloy with at various test temperature at strain rate 5×10^{-3} /s.

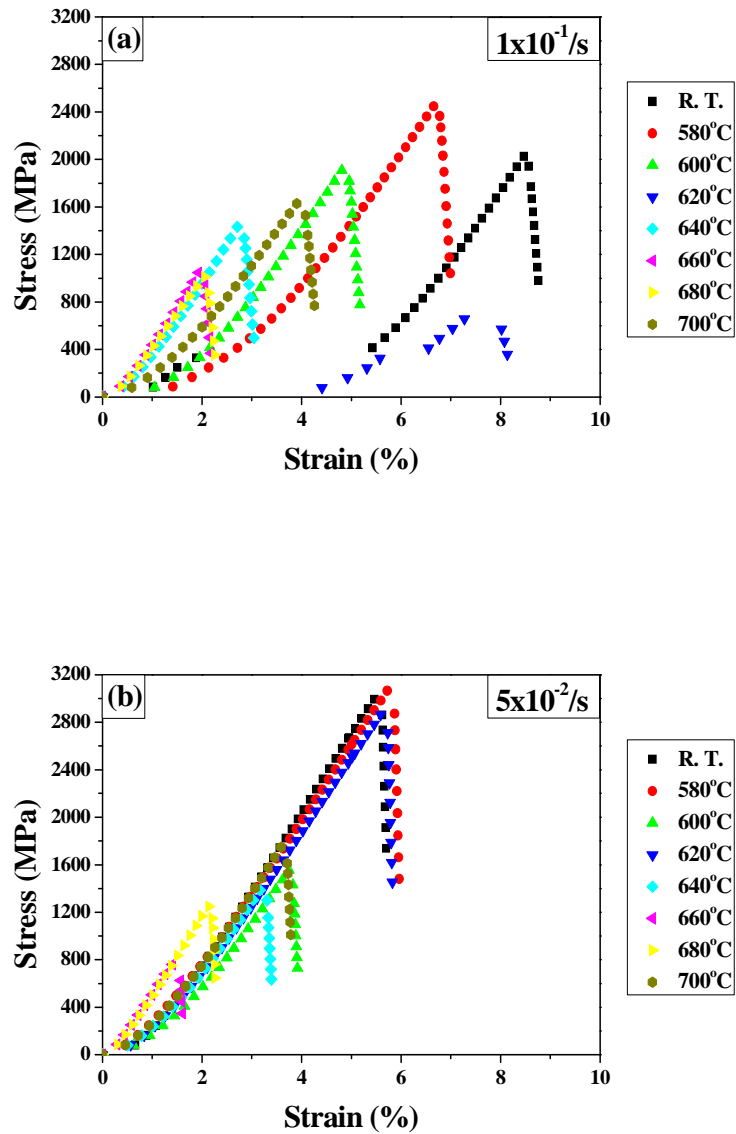


Figure 16. Stress-strain curves for $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ with various test temperatures at strain rates of (a) $10^{-1}/\text{s}$ and (b) $5 \times 10^{-2}/\text{s}$.

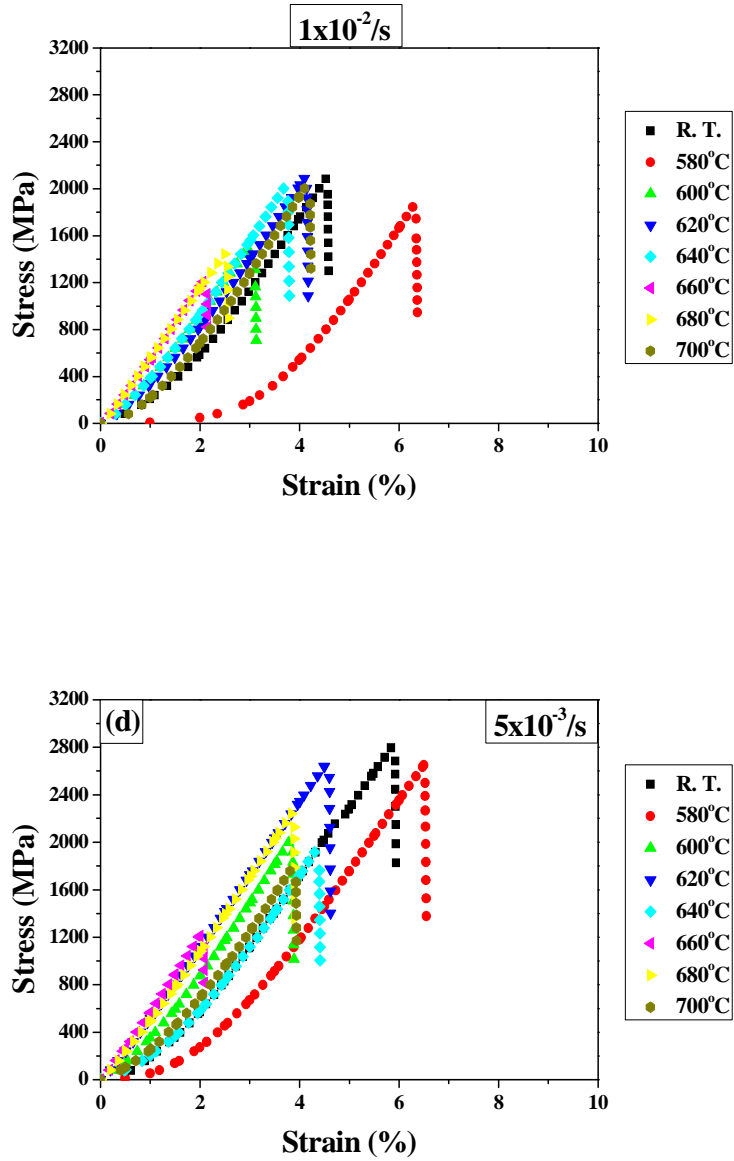


Figure 16. Stress-strain curves for $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ with various test temperatures at strain rates of (c) $10^{-2}/\text{s}$ and (d) $5 \times 10^{-3}/\text{s}$.

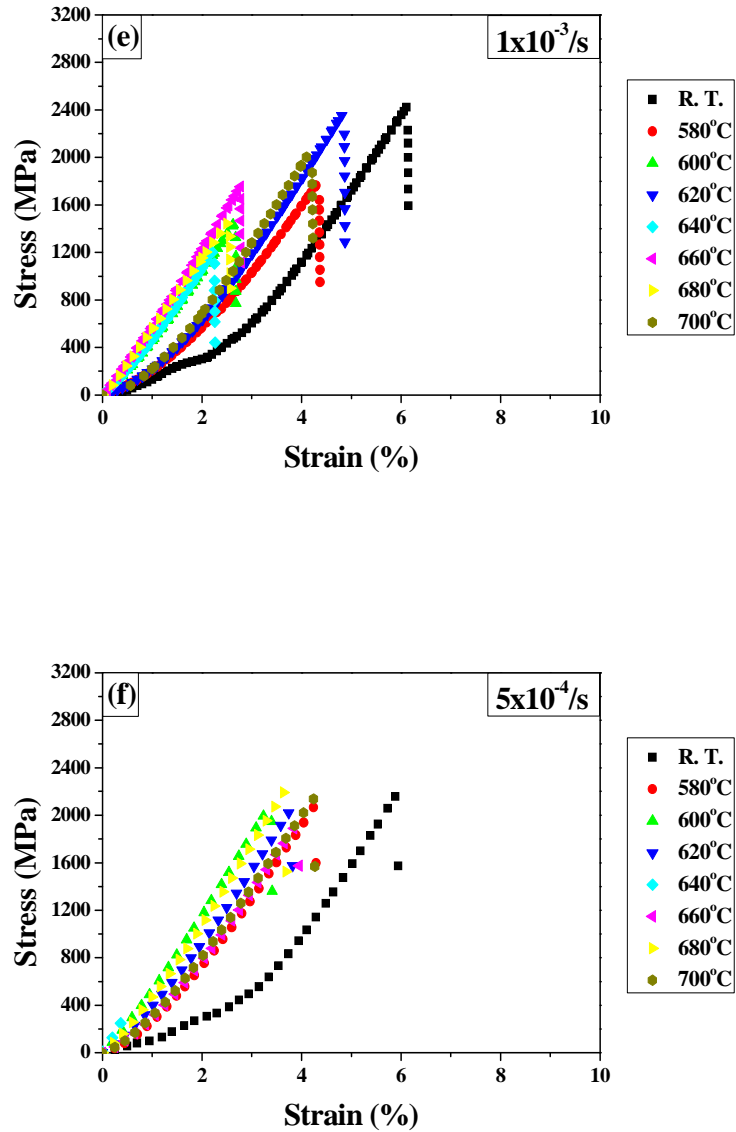


Figure 16. Stress-strain curves for $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ with various test temperatures at strain rates of (e) $10^{-3}/\text{s}$ and (f) $5 \times 10^{-4}/\text{s}$.

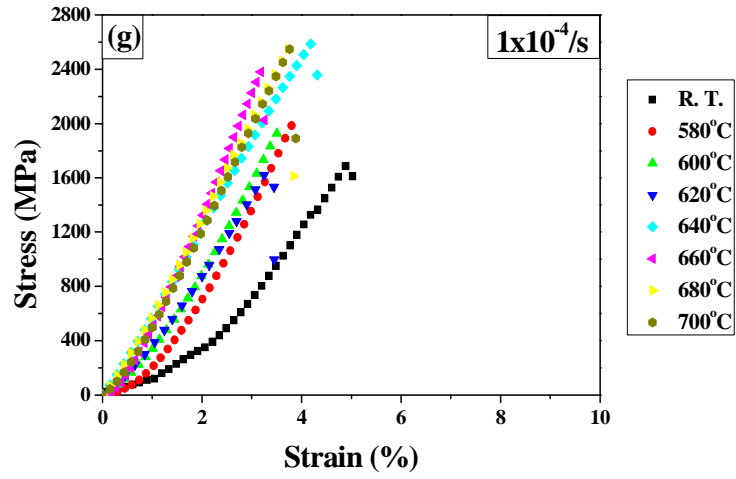


Figure 16. Stress-strain curves for $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ with various test temperatures at strain rates of (g) $10^{-4}/\text{s}$.

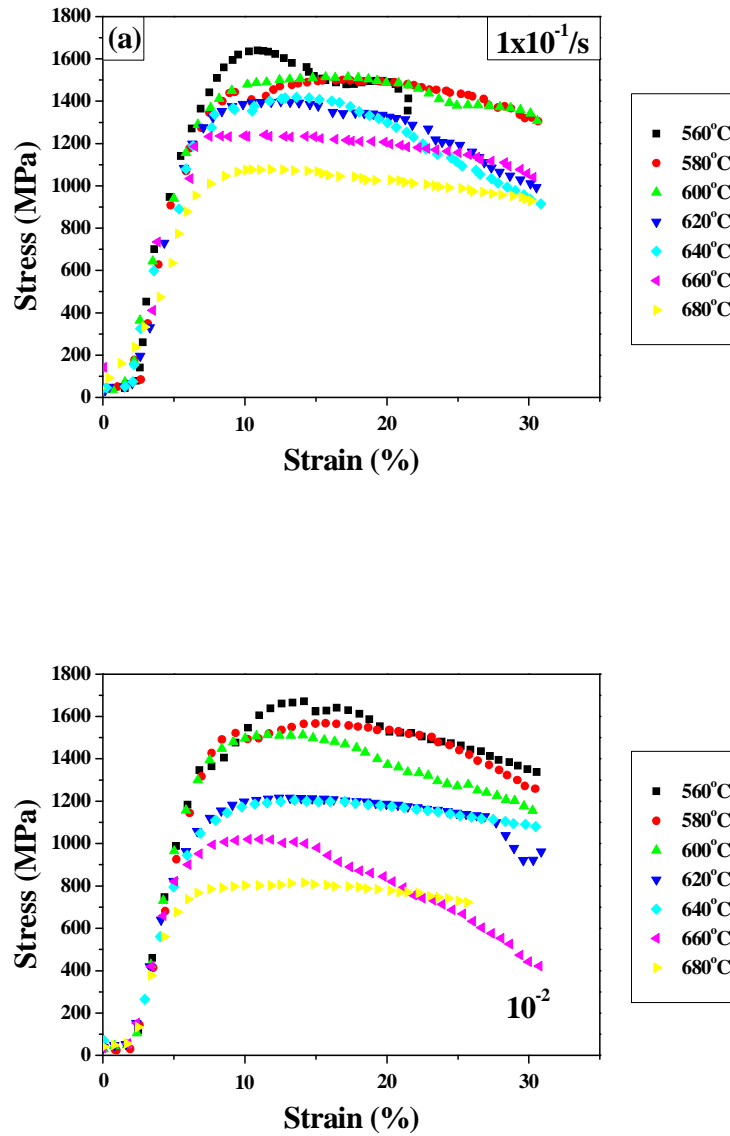


Figure 17. Stress–strain curves for $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ with various test temperatures at strain rates of (a) $10^{-1}/\text{s}$ and (b) $10^{-2}/\text{s}$.

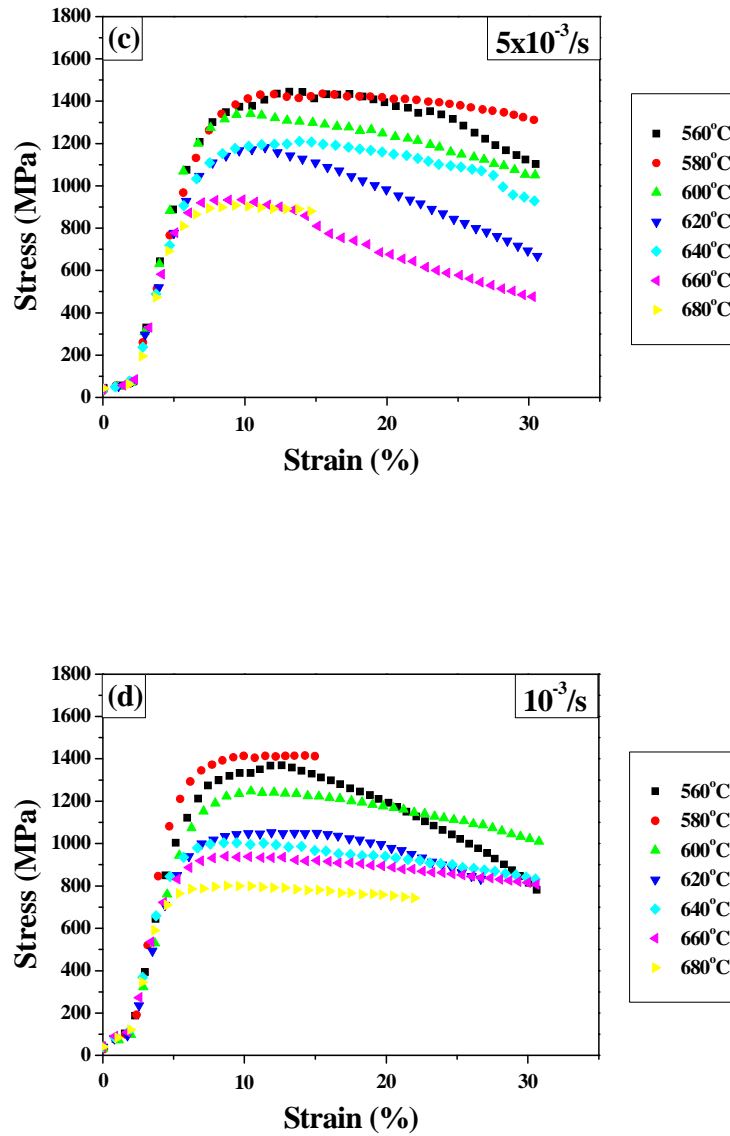


Figure 17. Stress-strain curves for $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ with various test temperatures at strain rates of (c) $5 \times 10^{-3}/\text{s}$ and (d) $10^{-3}/\text{s}$.

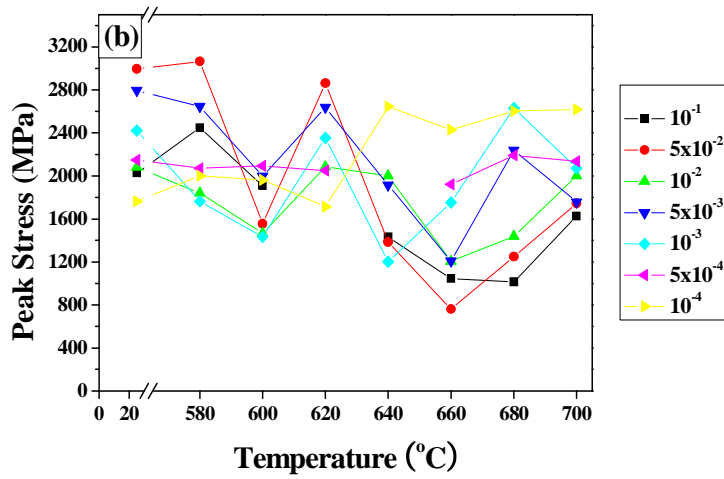


Figure 18. The change of peak stress for $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy with at various initial strain rates as a function of temperature.

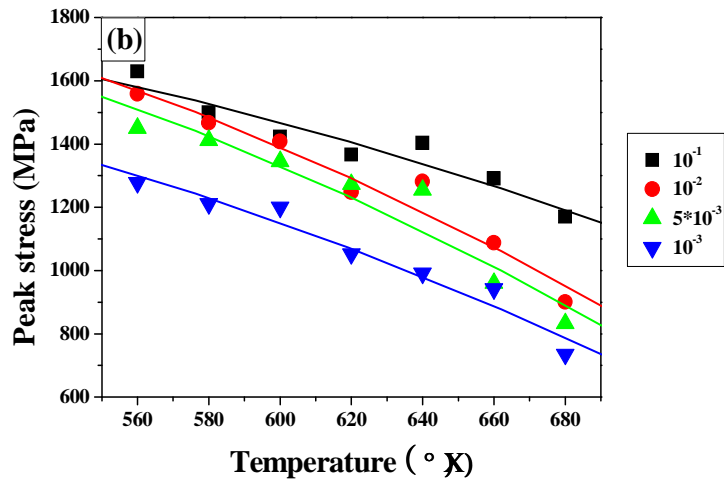
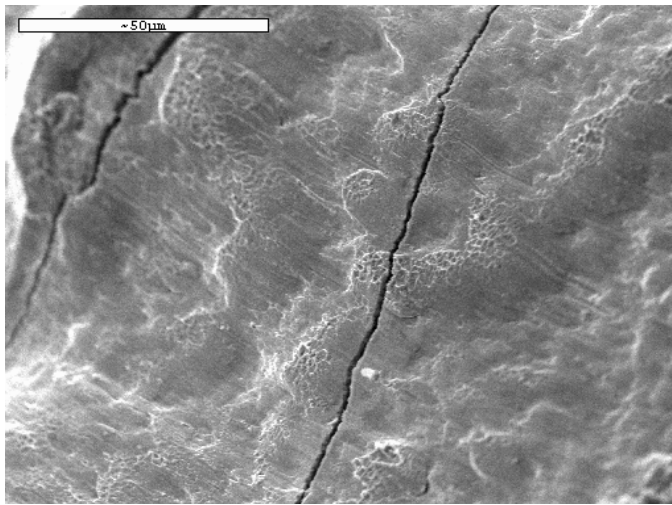


Figure 19. The change of peak stress for $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ alloy with at various initial strain rates as a function of temperature.

(a)



(b)

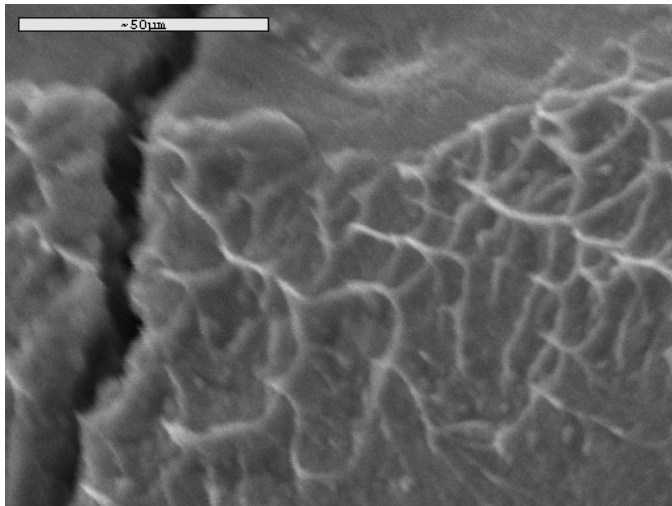
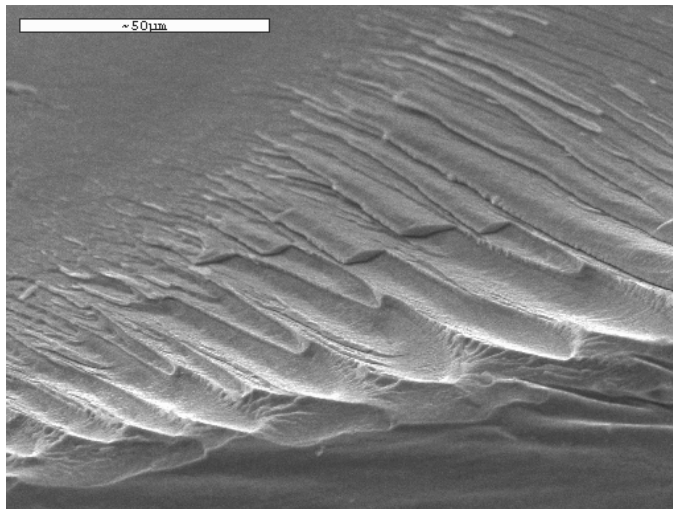


Figure 20. Compressive fracture surface of $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy deformed at room temperature with a strain rate of $10^{-2}/\text{s}$ (a) and higher magnification (b).

(c)



(d)

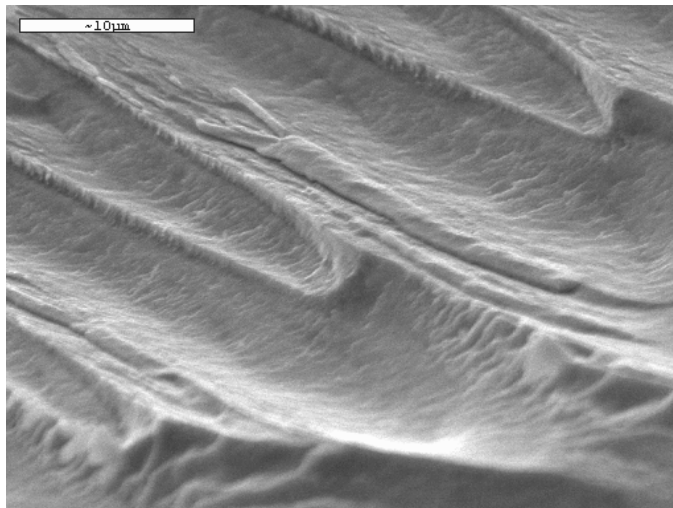
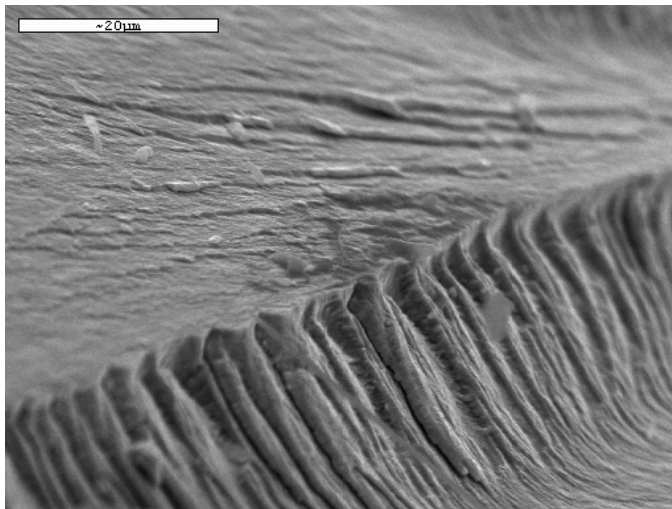


Figure 20. Compressive fracture surface of $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy deformed at 600°C with a strain rate of $10^{-4}/\text{s}$ (c) and higher magnification (d).

(e)



(f)

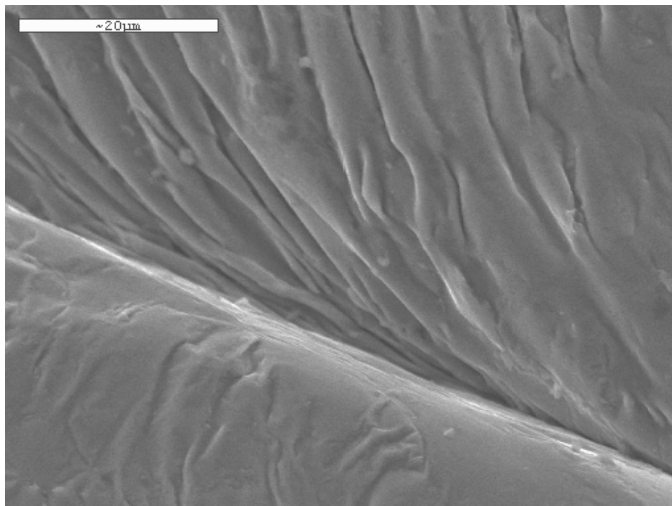
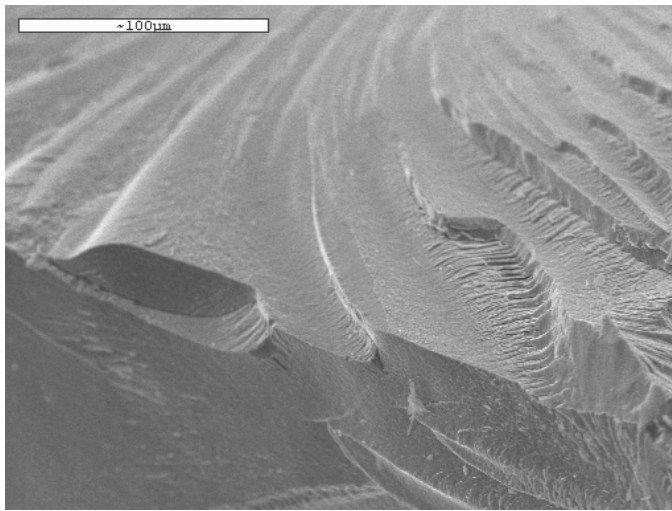


Figure 20. Compressive fracture surface of $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy deformed at 680°C with a strain rate of (e) $10^{-1}/\text{s}$ and (f) $10^{-4}/\text{s}$.

(g)



(h)

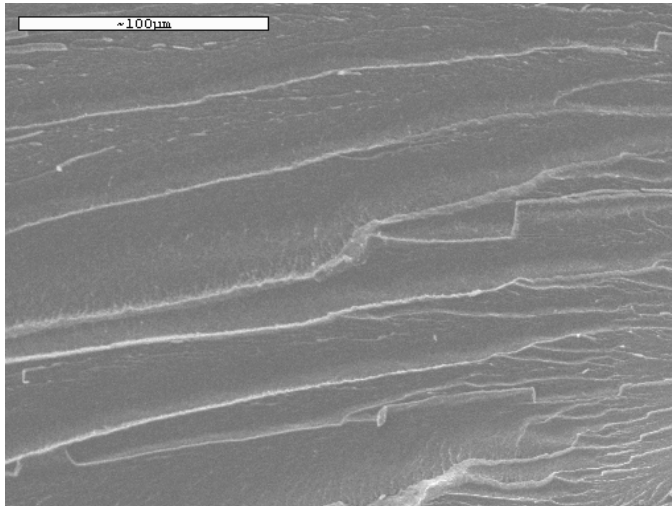
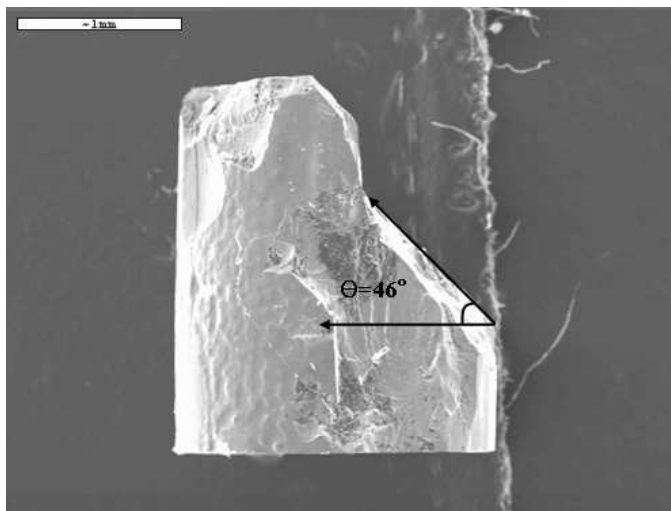


Figure 20. Compressive fracture surface of $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ alloy deformed at 700°C with a strain rate of (g) $10^{-1}/\text{s}$ and (h) $5 \times 10^{-4}/\text{s}$.

(a)



(b)

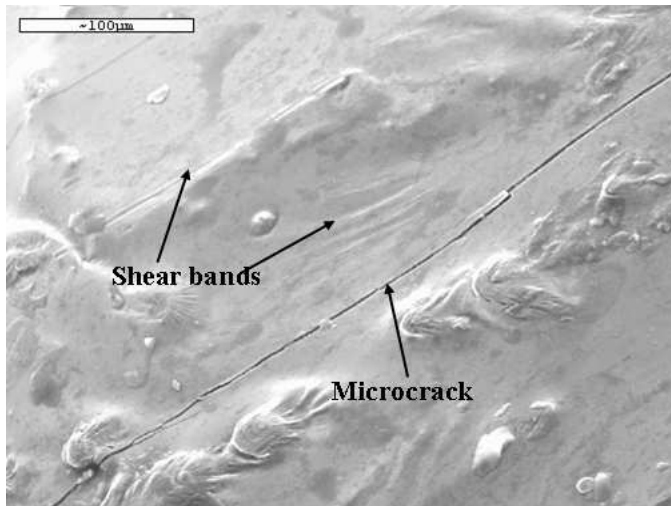


Figure 21. Compressive fracture surface of $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ alloy deformed at (a) 600°C with a strain rate of $10^{-3}/\text{s}$ and (b) room temperature with a strain rate of $5 \times 10^{-3}/\text{s}$.

5. 결론

본 연구에서는 상온 ~ 700°C의 온도 및 10^{-4} ~ 10^{-1} /s 변형 속도 조건에서 $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ 합금과 $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ 합금을 이용하여 각각 Instron과 GLEEBLE SYSTEM을 이용하여 압축 시험을 행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ 합금은 비결정질 단상형성을 확인하였고, $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ 합금은 비결정질과 결정질의 혼합상임을 확인하였다.
2. $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ 합금에서 비결정질 금속의 특징인 취성과파괴를 확인하였다. 또한 결정화 온도를 넘는 온도에서도 취성과파괴를 보여주었다. 과단면에서 비결정질 금속의 과단 특징인 vein pattern 과단면을 확인 하였다.
3. $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ 합금에서는 비결정질 금속의 과냉액상영역에서 나타나는 초소성현상을 확인할 수 없었다.
4. $\text{Fe}_{43.8}\text{Mn}_{10.7}\text{Mo}_{12.7}\text{Cr}_{15.6}\text{B}_{5.6}\text{Y}_{1.5}\text{Co}_{4.9}$ 합금에서 시험온도가 낮을 때는 변형속도가 큰 쪽이 높은 압축 강도를 나타내지만, 시험온도가 640°C 이상일 경우에는 변형 속도가 적을수록 큰 압축강도를 나타내었고, 변형속도가 클수록 시험 온도가 압축강도에 미치는 영향이 큰 것을 알수 있었다.
5. $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{5.6}\text{Si}_{2.4}\text{Zr}_{6.5}\text{B}_{13.5}$ 합금은 시험온도가 높을수록, 변형 속도가 작을수록 압축 강도가 작아지는 것을 확인 하였다.

참고 문헌

1. Inoue A, Kimura HM, Sasamori K, Masumoto T : Mater Trans JIM 35(2) ; 85 (1994).
2. Hays CC, Kim CP, Johnson WL : Phys Rev Lett 84(13) ; 2901 (2000).
3. Hashimoto K. In: Sakurai Y, Hamakawa Y, Masumoto T, Shirae K, Suzuki K, editors : Current topics in amorphous materials: physics and technology. Elsevier Science Publishers B.V ; 167 (1993).
4. Wang JG, Choi BW, Nieh TG, Liu CT : J Mater Res 15(4) ; 913 (2000).
5. Inoue A, Miyauchi Y, Masumoto T : Mater Trans JIM 36(5) ; 689 (1995).
6. Das J, Tang MB, Kim KB, Theissmann R, Baier F, Wang WH, et al. : Phys Rev Lett ; 94 (2005).
7. Yao KF, Ruang F, Yang YQ, Chen N : Appl Phys Lett ; 88 (2006).
8. A. Inoue and Y. Saotome : Metals **3** ; 51 (1993).
9. A. Inoue, Y. Kawamura, T. Shibata and K. Sasamori : Mater. Trans. JIM **37** ; 1337 (1996).
10. F. Spaepen :Acta Metall. **25** ; 407 (1977).
11. Schroers J, Johnson WL : Phys Rev Lett ; 93 (2004).

12. Inoue A, Zhang W, Tsurui T, Yavari AR, Greer AL : *Philos Mag Lett* 85 ; 221 (2005).
13. W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez : *Nature* 187 ; 869 (1960).
14. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto : *Mater. Trans. JIM* 30 ; 965 (1989).
15. A. Inoue : *Acta Mater.* 48 ; 279 (2000).
16. A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama, T. Masumoto : *Mater. Trans. JIM* 33 ; 937 (1992).
17. A. Inoue : *Mater. Trans. JIM* 36 ; 866 (1995).
18. A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba, T. Masumoto : *Mater. Trans. JIM* 34 ; 1234 (1993).
19. Schuh, CA et al : *Journal of Materials Research* 19(1) ; 46-57 (2004).
20. W.H. Wang, C. Dong, C.H. Shek : *Materials Science and Engineering R* 44 ; 45-89 (2004).
21. Y.C. Choi, S.I. Hong : *Materials Science and Engineering A* 449-451 ; 126-129 (2007).
22. V. Schroeder, C.J. Gilbert, R.O. Ritchie : *Materials Science and Engineering A317* : 145-152 (2001).
23. K. Fujita, A. Inoue, T. Zhang : *Scripta mater.* 44 ; 1629-1633 (2001).
24. K. Fujita, A. Inoue, T. Zhang, : *Mater. Trans. JIM.* 41 ; 1448 (2000).
25. R.O. Ritchie, C.J. Gilbert, V. Schroeder : *Proceedings of the International Conference ATEM'99 vol. 1* ; 9 (1999).

26. K. Fujita, A. Okamoto, N. Nishiyama, Y. Yokoyama, H. Kimura, A. Inoue : Journal of Alloys and Compounds 434-435 ; 22-27 (2007).
27. 淺見勝彦 : 金屬ガラスの化學的性質 「金屬」 75(1) ; 41-47 (2005).
28. A. Inoue, H. Koshiba, T. Zhang, A. Makino : J. Appl Phys. 83 ; 1967 (1998).
29. Spaepen, F. : "A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses." Acta Metall. 25 ; 407 (1977).
30. Masumoto T, Maddin R. : Mater Sci Eng 19 ; 1 (1975).
31. Pampilo CA. : Scripta Met 6 ; 915 (1972).
32. R. Busch, W. Liu, W.L. Johnson : J. Appl. Phys. 83 ; 4134 (1998).
33. Y. Kawamura, T. Nakamura, A. Inoue, T.T. Masumoto : Mater. Trans. JIM 40 ; 794 (1999).
34. A. Masuhr, T.A. Waniuk, R. Busch, W.L. Johnson : Phys. Rev. Lett. 82 ; 2290 (1999).
35. Y. Kawamura, A. Inoue : Appl. Phys. Lett. 77 ; 1114 (2000).
36. D.W. Xing, Y.J. Yang, J. Shen, J.F. Sun : Materials Letters xx ; xxx (2007).
37. 이광석 : Zr계 벌크 비정질 합금의 과냉 액상 영역에서의 변형 거동과 구조 완화의 상관 관계 (2004)
38. Z.F. Zhang, J. Eckert, L. Schultz : Acta Mater. 51 ; 1167 (2003).
39. M. Stoica, J. Eckert, S. Roth, Z.F. Zhang, L. Schultz, W.H. Wang Intermetallics 13 ; 764 (2005).

감사의 글

학부 4년과 대학원 2년 동안의 생활과 수업에 있어서 지도해주신 최일동, 김영식, 문경만, 이성열, 이병우, 김윤해 교수님들께 감사의 마음의 전합니다. 실험에 많은 도움을 주신 포항공대의 이정구님, 오윤석님 연세대의 나종현님 그리고 순천대의 정병조님께도 감사의 마음을 전합니다.

재료강도실험실에서 함께 생활했었던 동민이형을 비롯한 대학원 동기인 손동민을 비롯한 효준, 상민, 광열, 주현, 성규, 성희, 현아, 진용, 상희, 종배, 치완 모두들에게 감사드리며 앞날에 행운이 가득하기를 기원합니다.

뒤에서 묵묵히 지원을 아끼지 않으셨던 부모님과 여동생에게도 감사드립니다.