

비정질 합금의 중주기배열구조 및 이 구조가 소성에 미치는 역할: 분자동력학적 연구

이창면^{1,2} · 이미림¹ · 이광렬³ · 강경한⁴ · 이병주⁴ · 이재철^{1,*}

¹고려대학교 신소재공학부

²한국생산기술연구원 열표면기술지원센터

³한국과학기술연구원 계산과학센터

⁴POSTECH 신소재공학과

Medium-range Orders in Amorphous Alloys and Their Role on the Plasticity: A Molecular Dynamics Viewpoint Study

Chang-Myeon Lee¹, Mirim Lee¹, Kwang-Ryeol Lee³, Kyung-Han Kang⁴,
Byeong-Joo Lee⁴, and Jae-Chul Lee^{1,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

²Heat treatment & Plating Technology Service Center, KITECH, Incheon 406-840, Korea

³Computational Science Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

⁴Department of Materials Science and Engineering, POSTECH, Pohang 790-784, Korea

Abstract : The local structural states of amorphous alloys have been depicted previously via short-range orders (SROs). However, the concept of SROs alone is inadequate and sometimes insufficient to explain the structure-property relation of the amorphous alloys. In this study, we propose new types of medium-range building structures that affect the mechanical properties, plasticity in particular. Using a combination of molecular dynamics simulations and the Voronoi tessellation method, we demonstrate a three-dimensional configuration of icosahedral medium-range orders (I-MROs) and elucidate how these icosahedral orders evolve by the application of shear deformation. It was observed that the structural stability of the icosahedral orders relies largely on how they are linked via percolation and this linking is explained in detail.

(Received June 9, 2009)

Keywords : amorphous materials, deformation, computer simulation, short(medium)-range order

1. 서 론

결정질 합금에서와 같이, 비정질 합금의 소성도 합금의 구조 및 결합에 의존된다. 따라서 비정질 합금의 소성변형 거동에 직접적인 영향을 미치는 인자를 ‘구조적인 관점’에서 밝혀내는 것은 학문적으로나 실용적으로 매우 중요하다. 이러한 측면에서 비정질 합금의 구조상태를 표현하기 위한 다양한 인자가 제시되고 있다. 자유부피는 대표적인 구조인자로서 비정질 합금의 구조적 결합으로 작용한다고 알려져 있으며 [1], 원자충진률 [2]과 더불어 합금의 구조상태를 표현하기 위한 물리량으로 매우 널리 사용되고 있다. 퍼텐셜 에너지는 합금 내부에 존재하는 결합이나 원자배

열에 따른 합금의 구조상태를 표현할 수 있다 [3]. 또한 모델링에 자주 사용되는 물리량인 가상온도는 비정질 합금이 최대 퍼텐셜 에너지를 갖기 위해 필요한 가상적인 온도를 의미하며, 따라서 퍼텐셜 에너지와 유사한 개념으로 사용될 수 있다 [4]. 이와 같은 구조인자는 합금의 ‘거시적인 구조상태’를 간단한 형태의 통계적인 대표 값으로 정량화 할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 이러한 인자들은 합금의 구조를 원자수준에서 직접적으로 묘사할 수 없기 때문에, 국부적인 변형의 생성과 전과과정을 묘사할 수 있는 보다 미시적인 구조인자의 도입이 요구되었다.

1928년 Ramsey [5]는 아무리 무질서하고 복잡한 구조라도 필연적으로 ‘규칙적인 하부구조(ordered substructure)’를 가지고 있다고 주장하였다. 이는 비정질 합금에도 짧은 주기성을 가진 단위구조, 즉 ‘단주기배열(short-range

*Corresponding author : Jae-Chul Lee

[Tel: +82-2-3290-3283, E-mail: jcllee001@korea.ac.kr]

order, SRO)'이 존재할 수 있음을 유추할 수 있게 한다. 최근, Wakeda 등 [6]과 Park 등 [7]은 비정질 합금의 국부적인 단주기배열구조를 분자동력학을 이용하여 묘사하였으며, 이를 합금의 기계적 특성과 연관하였다. Sheng 등 [8]과 Yang 등 [9]은 고에너지 x선 회절 및 역 몬테 카를로(Reverse Monte Carlo, RMC) 전산모사를 이용하여 SRO의 존재를 실험적으로 밝혔다. 그러나 SRO를 바탕으로 한 비정질 합금의 구조-특성의 상관관계에 대한 해석은 이 SRO를 둘러싸고 있는 주위 구조에 대한 영향을 반영할 수 없다는 한계가 있다. 따라서 비정질 합금의 구조상태를 보다 사실적으로 표현하기 위해서는 개별적인 SRO 뿐만 아니라, 각각의 SRO가 어떠한 SRO로 이루어진 주위환경에 놓여져 있는지를 고려해야 할 필요가 있다.

최근 여러 개의 SRO가 모여서 형성된 중주기배열 (medium-range ordered cluster, MRO)의 형태를 묘사하려는 시도가 진행되고 있다. Wang 등 [10]과 Luo 등 [11]은 고에너지 x선 회절실험을 바탕으로 한 RMC 전산모사와 제1원리 계산을 이용하여, 각 SRO의 조합으로 구성된 몇 가지 MRO의 예를 보고하였다. 그러나 다양한 형태의 SRO의 조합으로 결정되는 무수히 많은 MRO 중 몇 가지 예를 제시함으로써 비정질 합금의 구조를 묘사하는 것은 부적절하다고 생각된다. 뿐만 아니라, 기존의 연구에서는 제안된 MRO가 합금의 특성에 어떻게 영향을 미치는지에 대하여 언급되어 있지 않다. 본 연구에서는 비정질 합금의 미시적인 구조를 정의하기 위한 새로운 MRO의 개념 및 그 형태를 고찰하고, 이러한 구조가 합금의 특성, 특히 소성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 분자동력학 계산 및 구조분석 방법

최근 개발된 여러 가지 원자수준의 전산모사는 변형 중인 합금의 구조변화를 관찰하고, 이에 따른 특성의 변화에 대한 물리적인 해석을 가능하게 한다. 이 방법 중 제1원리 계산은 합금의 실제 구조와 가까운 결과를 제공할 수 있으나, 다룰 수 있는 원자의 수가 너무 적기(약 100~200개) 때문에 재료의 기계적 특성을 연구하기 위한 방법으로는 적합하지 않다. 반면 분자동력학 모사의 경우 수 nm 크기의 재료를 제조할 수 있기 때문에 벌크 재료의 특성을 분석할 수 있다. 비정질 합금에 대한 분자동력학 모사의 정확성은 사용하는 퍼텐셜에 의존된다. 지금까지 수행된 대부분의 연구는 최인접 원자사이의 작용만을 고려한 Lennard-Jones 퍼텐셜을 사용해 왔기 때문에 [6,7,12], 해

석의 정확성에 대한 신뢰성의 문제점이 지속적으로 제기 되어왔다. 그러나 최근 주위 원자와의 상호작용을 고려한 MEAM 퍼텐셜이 개발됨에 따라 보다 실제와 가까운 분자동력학 계산이 가능해 졌다 [13].

본 연구에서는 $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 비정질 합금을 모델합금으로 사용하였다. 이 합금은 Cu-Zr기 벌크 비정질 합금 중에서 초기 원자충진율이 가장 높기 때문에 [12], 변형도중 발생하는 원자충진율의 감소와 이에 따른 구조변화를 확인하기 용이하다. 모사에 사용한 $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 합금은 MEAM 퍼텐셜을 바탕으로 한 3차원 분자동력학 모사를 이용하여 제조하였다. 본 연구에 사용된 퍼텐셜의 타당성은 결정 및 액상의 Cu와 Zr 그리고 이 원소들이 이루는 금속간화합물이 나타내는 여러 가지 특성과 비교함으로써 확인하였으며, 이미 보고된 저자들의 논문에 자세히 논의되어 있다 [13]. 먼저 모델합금의 화학조성에 맞도록 30,000개의 원자를 섞은 후, 이 초기합금을 2700 K까지 가열하고 다시 약 1.25×10^{12} K/s의 속도로 상온까지 냉각함으로써 $8.2 \times 8.6 \times 6.8 \text{ nm}^3$ 크기의 비정질 합금을 만들었다. 이렇게 계산된 모델합금에 전단변형을 인가하면서 이에 따른 응력의 변화를 계산하였다. 전단변형 중 발생하는 열이나 급작스런 변형속도 증가 등의 외부적인 영향을 배제하고 합금 고유의 변형거동에 대해 연구하기 위하여, 전단변형을 인가하는 동안 온도와 변형속도는 일정하게 유지하였다. 모델합금의 초기 SRO구조와 변형 중 일어나는 구조의 변화 과정은 Weighted-Voronoi 분석법 [14]을 이용하여 추적하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 비정질 합금의 단주기배열구조 및 변형특성

비정질 합금의 소성변형은 전단띠 주위의 매우 좁은 영역에 국한되어 있다. 따라서 비정질 합금의 원자배열구조가 소성에 미치는 영향을 알아보기 위해서는 전단띠의 생성 및 전파과정시 일어나는 구조적인 변화를 원자수준에서 해석할 필요가 있다. 이를 위하여 우선 전단띠의 두께 (~10 nm) 보다 작은 크기의 초기 비정질 합금을 제조한 후, 여기에 전단변형을 인가하여 전단띠의 생성과정(또는 전단띠내부의 구조변화과정)을 모사하였다.

그림 1(a)은 분자동력학 전산모사를 이용하여 제조된 $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 비정질 합금으로서 이 합금을 구성하고 있는 원자의 공간적 분포를 보여준다. 이 그림에서 회색과 검은색의 구는 각각 Cu와 Zr 원자를 의미한다. 합금을 구성하고

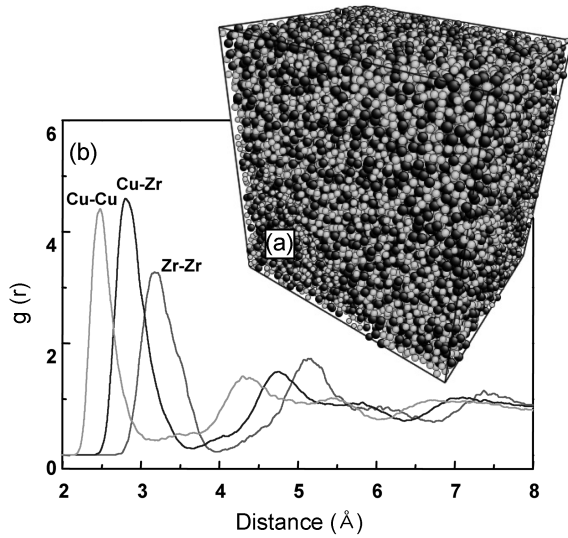


Fig. 1. (a) Typical 3-dimensional (3D) atomic configuration of the computational $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ amorphous alloy constructed using molecular dynamics simulation employing the MEAM potential. The grey and black spheres indicate Cu and Zr atom, respectively. (b) Partial radial distribution functions computed for Cu-Cu, Cu-Zr, and Zr-Zr pairs.

있는 원자쌍 즉, Cu-Cu, Cu-Zr, 그리고 Zr-Zr 사이의 최 인접 평균거리를 알아보기 위하여 이 합금의 부분 반경분 포함수(RDF, radial distribution function)를 계산하였으며, 이를 그림 1(b)에 나타내었다. 이 결과로부터 알 수 있듯이, 가장 인접한 Cu-Cu, Cu-Zr, 그리고 Zr-Zr 사이의 평균거리는 각각 2.48, 2.80 그리고 3.17 Å이었으며, 이 값은 기존의 실험 [15,16] 및 전산모사 [13,17] 결과와 유사함을 표 1에서 확인할 수 있다. 따라서 본 연구에서 계산된 모델합금의 구조가 실제 비정질 합금의 구조와 유사하다고 가정할 수 있다.

비정질 합금의 초기구조가 소성에 미치는 영향을 이해하기 위하여, 먼저 모델합금의 초기 원자배열구조를 정의할 필요가 있다. 본 연구에서는 합금의 초기 SRO구조를 보로노이 분석법으로 정의하였다. 그림 2는 비정질 합금을 구성하는 100여개의 보로노이 다면체(보로노이 지수로 정

Table 1. The first peak positions (in Å) in the partial RDF for the amorphous Cu-Zr alloys.

Alloy (method)	R(Cu-Cu)	R(Cu-Zr)	R(Zr-Zr)
$\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ (MEAM)	2.48	2.80	3.17
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ (MEAM) ^a	2.45	2.80	3.15
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ (XRD) ^b	2.53	2.75	3.15
$\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ (EXAFS) ^c	2.54	2.72	3.14
$\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ ^d	2.67	2.78	3.22

^aempirical potential calculation, ref. [13]. ^bexperiment, ref. [15]. ^cexperiment, ref. [16]. ^dempirical potential calculation, ref. [17]

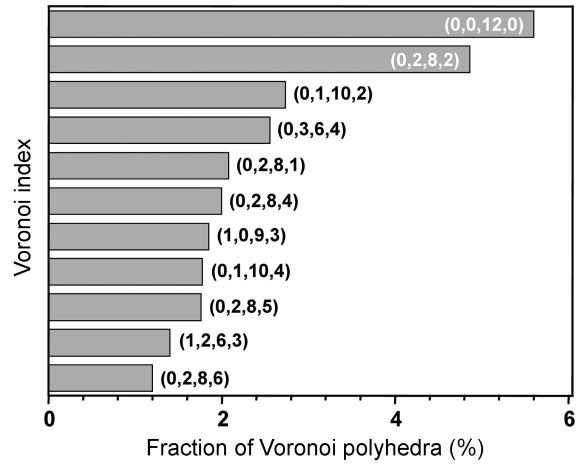


Fig. 2. Fractions of various Voronoi polyhedra comprising the $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ amorphous alloy.

의한 SRO) 중 구성분율이 높은 대표적인 SRO만을 선택하여, 각 다면체가 차지하고 있는 분율을 나타낸 결과이다. 여기서 알 수 있듯이, 여러 종류의 SRO 중 (0,0,12,0)으로 정의되는 다면체가 합금의 가장 많은 부분을 구성한다. 이 다면체는 Icosahedron(이후 I-구조)으로 알려져 있으며, 합금 내에 존재하는 SRO 중에서 가장 조밀한 충전구조를 나타낸다 [7]. 따라서 I-구조는 전단응력에 대한 저항성이 높을 뿐만 아니라 에너지적으로도 가장 안정하기 때문에 비정질 합금의 기계적 특성을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 따라서 본 연구에서는 이러한 I-구조의 분포가 비정질 합금의 소성변형, 즉 전단파의 생성에 미치는 영향에 대하여 우선적으로 알아보았다.

비정질 합금의 소성에 대한 최근의 이론 [18]과 모사결과 [12]로부터 항복점 이하의 응력에서 일어나는 국부적인 원자의 이동이 전단파의 생성, 즉 합금의 거시적 소성과 밀접한 연관성이 있음을 추측할 수 있다. 이러한 전단파의 생성과정을 좀 더 자세히 알아보기 위하여 위에서 계산된 모델합금에 전단변형을 인가하고 이에 상응하는 응력의 변화를 추적하였다. 그림 3은 분자동력학적으로 제조한 모델합금에 전단변형을 인가하면서 얻은 응력-변형률 곡선이다. 이 결과는 비정질 합금이 나타내는 몇 가지 중요한 유동 특성을 나타낸다. 즉, 합금에 작용하는 응력은 변형이 진행됨에 따라 선형적으로 증가하다가 항복점(τ_y) 근처에서 기울기가 완만해진다. 이 후 항복점 이상의 변형이 가해지면 합금에 작용되는 응력이 갑자기 낮아진 후 일정한 값(τ_s)에 수렴함을 알 수 있다. 비정질 합금이 나타내는 이와 같은 응력-변형률의 변화관계는 전단파의 생성과 전파 과정에서 발생하는 구조변화에 기인한다.

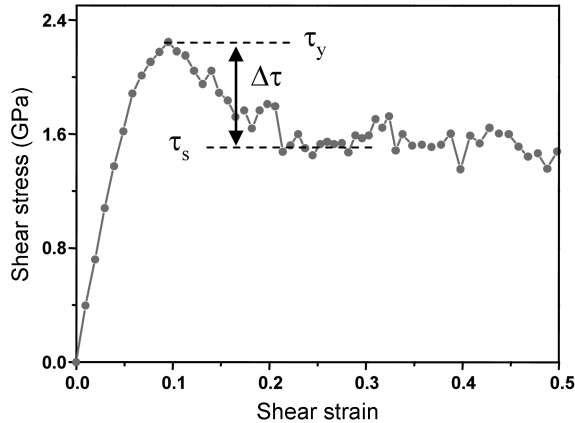


Fig. 3. Stress-strain curve of the $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ amorphous solid calculated by the application of simple shear.

비정질 모델합금은 변형 초기단계에서는 일반적인 결정질 금속과 같이 변형률에 따라 응력이 선형적으로 변화는 탄성변형을 나타낸다. 변형률이 항복영역에 가까워지면, 전단변형 영역(shear transformation zone)에서 국부적인 원자의 이동으로 인한 비가역적인 구조변화가 발생한다 [19,20]. 합금에 인가된 변형이 거시적인 항복이 일어나는 영역에 가까워질수록 국부적인 전단변형 영역이 모여 ‘배아(embryonic)’전단띠를 생성한다 [21-23]. 배아전단띠의 내부영역은 변형이 진행되지 않은 외부영역에 비하여 상대적으로 층진이 느슨하며, 결과적으로 원자간 결합력이 작아져 그림 2와 같이 응력-변형률 곡선의 기울기가 완만해진다. 이 후 더 큰 변형이 가해져 거시적인 항복강도 (τ_y)를 넘어서면, 배아전단띠 내부의 원자층진 상태가 극도로 느슨해져 소성유동이 일어나며, 이 결과 급격한 응력강하와 함께 성숙한 전단띠가 생성된다 [21]. 일단 전단띠가 생성되면 응력이 일정한 값(τ_s)으로 수렴하는 정상상태가 나타나며 이 사실은 전단띠 내부에서는 더 이상의 겉보기 구조변화가 발생하지 않음을 의미한다. 이와 같이 배아전단띠가 성장하여 성숙한 전단띠로 발전됨을 고려할 때, 비정질 합금의 소성에 대한 연구는 배아전단띠의 생성으로 특징지워지는 ‘균일변형’과 성숙한 전단띠로 발전되는 ‘불균일변형’으로 나누어 고찰할 필요가 있다.

3.2. 균일변형: 초기구조가 배아전단띠 생성에 미치는 영향

비정질 합금에 항복점 이하의 응력을 가하면 균일(homogeneous)변형이 일어나며, 이러한 균일변형의 특성은 이 후에 항복점보다 큰 응력이 가해질 때 일어나는 불균일(inhomogeneous)변형, 즉 거시적 소성에 영향을 미친

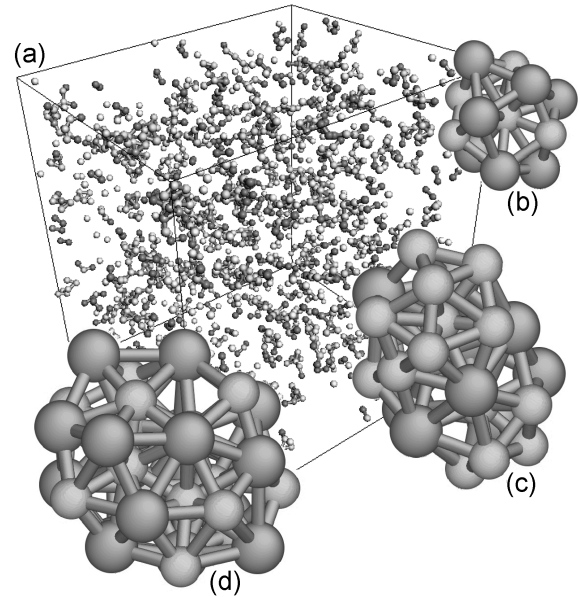


Fig. 4. (a) Spatial distribution of the icosahedra comprising the $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ amorphous solid. Only the center atoms of the icosahedra are plotted as a point in the simulation cell. Bonds are drawn only if the surrounding atoms of an icosahedron are also the center atoms of the other neighboring icosahedra. Colors are added to distinguish the bond numbers. Typical icosahedral medium-range orders with different bond numbers (N) to neighboring icosahedra. (b) $N=0$, (c) $N=3$, and (d) $N=6$

다. 따라서 비정질 합금의 소성을 설명하기 위해서는 전단띠가 생성되는 초기과정인 배아전단띠의 생성을 구조변화의 측면에서 고찰할 필요가 있다. 이 절에서는 배아전단띠가 생성되는 초기 유동영역(분자동역학 계산 결과 약 0~0.1의 전단변형률에 해당하는 영역)에서 초기 I-구조의 분포가 국부적인 원자의 이동(또는 국부적인 소성변형) 및 구조변화에 미치는 영향을 알아보았다.

그림 4(a)는 $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 내부에 존재하는 I-구조의 3차원적 분포를 나타낸 분자동역학 계산결과이다. 이 그림에 나타난 점들은 보로노이 분석법으로 정의된 I-구조의 중심원자를 표시한 것이다. 또한 각 I-구조끼리 부피를 공유하며 결합(percolation)된 경우 이 결합을 선으로 나타내었으며, 인접 I-구조와의 결합수에 따라 각각의 점을 다른 색으로 표시하였다. 그 결과 독립적인 I-구조에서부터 최대 6개의 부피결합(percolation)을 갖는 I-중주기배열(Icosahedra Medium-range order, I-MRO)을 확인할 수 있었다. 독립적인 I-구조 및 3개 그리고 6개의 결합으로 구성된 대표적인 I-MRO의 몇 가지 예를 그림 4(b)~(d)에 나타내었다. 합금을 구성하고 있는 구성원자의 이동성은 그 원자가 놓인 주위환경에 의존된다고 가정할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 거시적인 탄성변형 영역($\gamma=0.1$)에 해당하는 응력

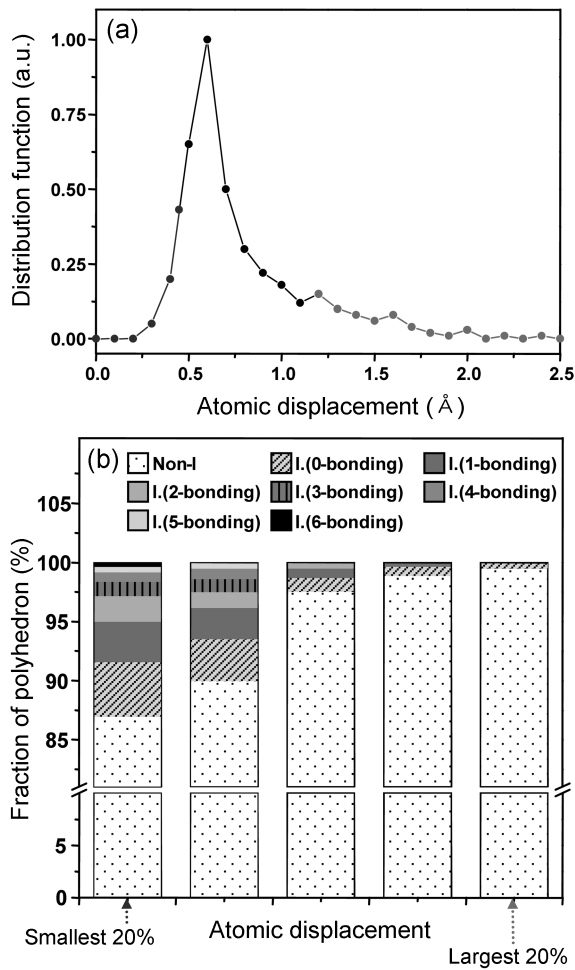


Fig. 5. (a) Distribution of the atomic displacement of the constituent atoms comprising $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ as a result of elastic shear deformation ($\gamma=0.1$). Left-end (blue color) and right-end (red color) areas indicate 20% of atoms that showed the lowest and highest atomic displacement, respectively. (b) All atoms are sorted by their atomic displacement from low to high. They are divided into 5 groups, each containing 20% of the total atoms. In each group, atoms are categorized by their local structural environment. The histogram shows the makeup of each of the 5 groups in terms of the percentage of atomic structures (non-icosahedra and icosahedra with 0-6 bonds to neighboring icosahedra) for the slowest group (left) to the fastest group (right).

을 가할 때, 서로 다른 부피결합을 하고 있는 I-구조의 구성원자들이 어떠한 차이를 나타내며 국부적으로 이동하는 지 알아보았다.

그림 5(a)는 모델합금에 $\gamma=0.1$ 의 변형을 가한 후 구성원자들이 이동한 거리의 분포를 나타낸다. 여기서 알 수 있듯이, 대부분의 원자는 탄성변형영역의 응력을 가할 때 본래의 위치로부터 약 0.5~1.0 Å의 거리를 이동하였다. 원자의 이동 거리가 높은 순서대로 구성원자를 각 20% 마다 나누어 5개의 그룹으로 분리한 후, 각 그룹을 구성하는 원자가 어떠한 SRO의 중심원자인지를 분석한 후 서로

다른 색으로 그림 5(b)에 표시하였다. 이 결과로부터 다음과 같은 두 가지의 사실을 확인할 수 있다. 첫째, 가장 이동도가 작은 그룹에서는 약 13%의 원자가 I-구조의 중심원자이며, 원자의 이동도가 높은 그룹일수록 I-구조의 중심에 위치한 원자의 비율이 낮아져 이동도가 가장 높은 그룹에서는 1% 미만의 원자만이 I-구조의 중심에 위치한다. 이 해석결과는 비정질 합금의 국부적인 변형이 원자층진이 느슨한 영역에서 우선적으로 일어남을 시사한다. 또한 이러한 경향성은 Lennard-Jones 퍼텐셜을 이용하여 해석한 기존 결과와 일치한다 [6,7,12]. 둘째, I-구조를 이루는 원자들의 이동정도를 비교할 때 주위 I-구조와의 결합이 많을수록 원자의 이동성이 낮았다. 이 사실은 주위 I-구조와의 결합이 많을수록 이 I-구조를 구성하는 원자들이 전단변형에 대하여 더 높은 저항성을 가지고 있음을 의미한다. 따라서 비정질 합금의 기계적 결합특성은 I-MRO의 특성과 밀접한 관련성이 있을 것으로 생각된다.

여러 가지 SRO가 나타내는 구조안정성의 차이는 탄성 변형 영역에서 발생하는 국부적인 구조변화에 영향을 미친다. 그림 6(a)와 (b)는 각각 모델합금 내부의 3차원적 I-구조 분포[그림 4(a)]에서 주위 I-구조와 결합이 적은 영역과 주위 I-구조와 복잡하게 결합되어 있는 영역의 대표적인 I-구조 분포를 확대하여 나타낸 결과이다. 여기에 탄성영역의 전단변형($\gamma=0.1$)을 가하여 균일변형을 유도하고, 이에 따른 구조변화를 추적하여 그림 6(c)와 (d)에 각각 표시하였다. 변형 전과 후를 비교할 때, 주위 I-구조와의 결합수가 적은 I-구조는 탄성하중에 의하여 쉽게 소멸되는 반면[그림 6(c)], 주위 I-구조와 복잡한 결합을 이루고 있

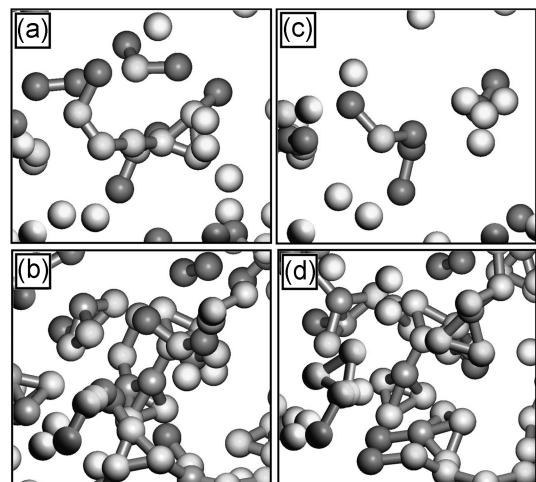


Fig. 6. 3-D percolation structures of the icosahedra with (a) low and (b) high icosahedral bonds in $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$, and their evolution (c and d) caused by the application of shear strain of $\gamma=0.1$.

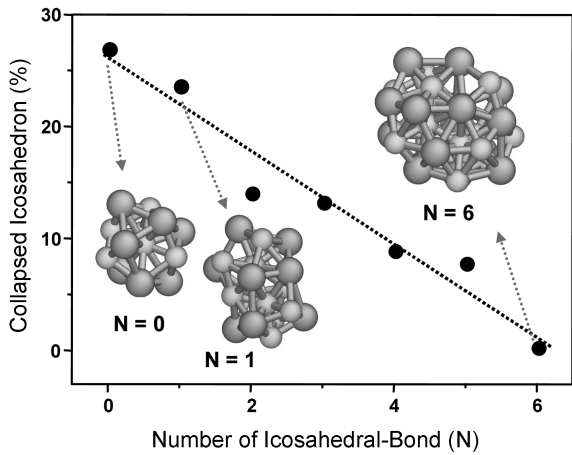


Fig. 7. Variations in the fractions of Icosahedra, which were collapsed due to the application of simple shear ($\gamma=0.5$), as a function of the Icosahedral bond number.

는 경우에는 그림 6(d)에 나타난 바와 같이 구조변화가 상대적으로 적었다.

I-구조와의 결합수에 따른 구조안정성의 정도를 보다 정량적으로 나타내기 위하여, 인접 I-구조와의 결합수에 따른 I-구조의 소멸율을 그림 7에 나타내었다. 이 결과로부터 알 수 있듯이 I-구조의 안정성은 주위의 I-구조와 많은 결합을 형성할수록 선형적으로 증가하였다. 이러한 해석결과를 고려할 때 비정질 합금 내에 I-구조가 서로의 부피를 공유하는 I-MRO를 형성함으로써 I-구조가 구조적으로 안정화됨을 알 수 있다. 따라서 I-MRO를 구성하는 원자들의 이동과 이로 인한 구조의 소멸이 어려워지며, 이 결과 배아전단파의 생성이 제한된다.

3.3. 불균일변형: 초기구조가 성숙전단파 생성에 미치는 영향

국부적인 영역에서 일어나는 구조무질서화(disordering)에 의하여 배아전단파가 생성되면 이 영역에서 구조연화가 일어나고, 여기에 항복점 이상의 응력이 가해지면 이 배아전단파는 구조적으로 불안정하게 되어 성숙한 전단파로 발전하게 된다. 이러한 사실은 앞선 그림 3의 응력-변형률 곡선에서도 확인할 수 있다. 항복점 이후에 일어나는 급격한 기계적 특성의 변화를 구조적인 관점에서 고찰하기 위하여, 비정질 합금의 구조가 변형도중 어떻게 변화하는지를 추적하였다. 그림 8은 분자동력학을 이용하여 제조된 $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ 모델합금이 전단변형될 때, 이 합금을 구성하는 여러 가지 SRO의 분율의 변화를 계산한 결과이다. 이 결과는 전단변형 중의 비정질 합금에서 일어날 수 있는 몇 가지 중요한 점을 제시하고 있다. 먼저 모든 합금에서 전

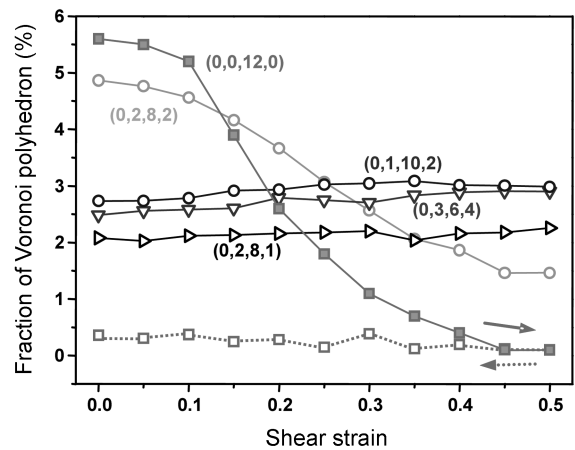


Fig. 8. Molecular dynamics calculations showing the variations in the fractions of the Voronoi polyhedron in the computational $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ amorphous alloy subjected to simple shear. The solid squares denote the dissolution of (0,0,12,0) associated with shear deformation, while the open squares indicate that this disordering process remains irreversible even when the load is removed.

단변형률이 증가할수록 합금을 구성하는 SRO의 분율이 변화함을 알 수 있으며, 이 구조변화는 응력을 제거하더라도 비가역적으로 남아있다(화살표 참조). 특히 합금의 가장 많은 분율을 차지하고 있는 1-구조가 가장 급격한 변화를 보이고 있다. 여기서 중요한 점은 성숙전단파의 생성구간 ($\gamma=0.1\sim 0.2$)에서의 I-구조의 소멸율이 배아전단파의 생성구간 ($\gamma=0\sim 0.1$)에 비하여 월등히 높다는 점이다. 이러한 사실은 성숙전단파로 발전될 때 일어나는 구조변화가 앞서 논의된 배아전단파가 생성될 때의 구조변화와 차이가 있음을 시사한다.

성숙전단파의 생성 중 발생하는 전단파 내부의 구조변화의 거동을 확인하기 위하여, 충분한 전단변형($\gamma=0.5$)을 가하여 성숙전단파를 생성시킨 후의 원자의 이동 정도와 I-구조의 분포를 그림 9에 나타내었다. 그림 9(a)로부터 알 수 있듯이, 성숙전단파가 생성된 후에는 전단파를 구성하는 구성원자의 대부분이 높은 이동 정도를 보였으며, 그 결과 그림 9(b)에서와 같이 전단파 내부영역에 존재하던 I-구조의 대부분이 소멸되었음을 알 수 있다. 이때 상대적으로 느슨한 층진을 가진 SRO가 생성되며(그림 8), 이러한 구조무질서화 과정에서 자유부피가 생성됨으로써 전단파 영역의 합금은 구조적으로 급격한 연화현상을 나타낸다.

지금까지의 결과를 종합할 때, 그림 3의 응력-변형률 곡선에 나타난 거시적인 항복강도(τ_y)와 성숙전단파가 생성된 후의 강도(τ_s)는 변형중인 비정질 합금에서 서로 다른 두 가지 구조상태가 나타내는 강도를 의미한다 [24]. τ_y 는

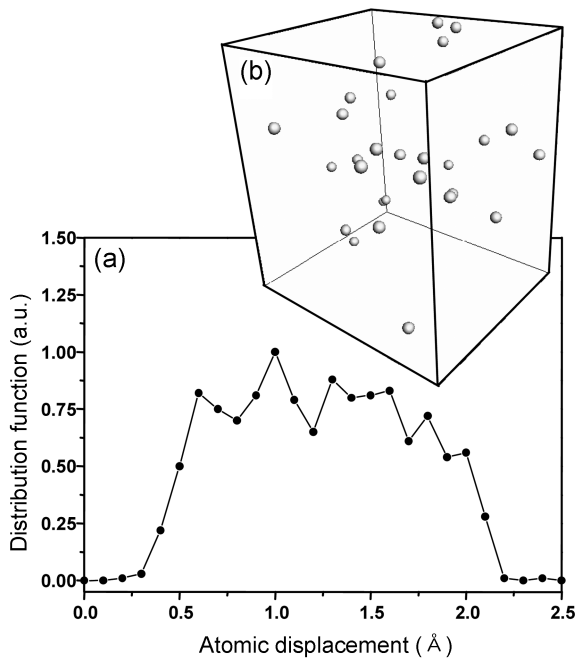


Fig. 9. (a) The atomic displacement of the constituent atoms and (b) the spatial distribution of the icosahedral orders within the $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ amorphous solid comprising the shear band generated by the application of simple shear of $\gamma=0.5$.

비정질 합금의 소성유동(plastic flow)을 유지시키기 위한 응력, 즉, 전단띠를 생성시키기 위해 필요한 응력을 나타낸다. 이 τ_y 는 비정질 합금 내부에 전단변형에 대한 저항성이 높은 I-MRO 구조가 많이 존재할수록 높아진다. 변형이 더 인가되어 일단 성숙전단띠가 생성되면, 그림 3의 결과에서와 같이, 전단띠를 구성하는 영역의 강도가 낮아지며 정상상태에 도달한다. 따라서 τ_s 는 정상상태에서의 강도, 즉, 전파되고 있는 성숙전단띠 내부의 강도를 반영한다. 이러한 결과를 고려하면, 두 응력의 차이($\Delta\tau$)는 전단띠가 생성되면서 일어나는 구조적인 연화(softening)의 정도를 나타낸다. 전단띠 생성에 의한 연화정도가 클수록 비정질 합금 내부에서 전단띠가 생성된 영역과 변형이 진행되지 않은 영역의 강도차이가 커지게 되며, 이는 변형의 국부화를 유도한다. 즉, 초기에 I-MRO 구조가 많은 비정질 합금에 응력이 가해지면 변형영역과 변형되지 않은 영역이 나타내는 높은 강도차이로 인하여 변형의 국부화가 심화되고, 그 결과 다중 전단띠의 생성이 어렵게 되어 낮은 소성을 나타내게 된다.

4. 결 론

비정질 합금의 초기 원자배열구조가 이 합금의 소성에

미치는 영향을 배아전단띠 및 성숙전단띠의 생성관점에서 연구한 결과로부터 다음과 같은 사실을 확인할 수 있었다.

1. I-구조끼리의 결합에 의하여 I-MRO가 형성될 경우, 구조의 안정성을 높여 성숙전단띠의 생성장소로 작용하는 배아전단띠 생성을 억제한다.
2. 이러한 I-MRO 구조는 성숙전단띠가 생성되면서 소멸되며, 그 결과 국부적인 영역의 강도가 낮아지는 연화현상이 발생한다.
3. I-MRO 구조가 많을수록 합금의 항복강도가 높아져, 전단띠 생성 중 발생하는 연화현상을 심화시킨다. 그 결과 이러한 합금은 변형의 국부화를 유도함으로써 낮은 소성을 나타낸다. 이러한 결과를 바탕으로 비정질 합금의 소성 변형을 설명할 수 있는 MRO의 기본적인 형태로 I-MRO 구조를 제안하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 중견연구지원사업(2009-0081023)과 고려대학교(K0229900)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. F. Spaepen, *Acta Metall.* **25**, 407 (1977).
2. K. W. Park, J. I. Jang, M. Wakeda, Y. Shibutani, and J. C. Lee, *Scr. Mater.* **57**, 805 (2007).
3. S. Sastry, P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger, *Nature* **393**, 554 (1998).
4. J. S. Langer, *Phys. Rev. E* **70**, 041502 (2004).
5. F. P. Ramsey, *Economic Journal* **38**, 543 (1928).
6. M. Wakeda, Y. Shibutani, S. Ogata, and J. Y. Park, *Intermetallics* **15**, 139 (2007).
7. K. W. Park, J. I. Jang, M. Wakeda, Y. Shibutani, and J. C. Lee, *Scripta Mater.* **57**, 805 (2007).
8. H. W. Sheng, Y. Q. Cheng, P. L. Lee, S. D. Shastri, and E. Ma, *Acta Mater.* **56**, 6264 (2008).
9. L. Yang, J. Z. Jiang, T. Liu, T. D. Hu, and T. Uruga, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 061918 (2005).
10. X. D. Wang, S. Yin, Q. P. Cao, J. Z. Jiang, H. Franz, and Z. H. Jin, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011902 (2008).
11. W. K. Luo, F. M. Alamgir, J. M. Bai, H. W. Sheng, and E. Ma, *Nature* **439**, 419 (2006).
12. K. W. Park, C. M. Lee, M. Wakeda, Y. Shibutani, M. L. Falk, and J. C. Lee, *Acta Mater.* **56**, 5440 (2008).

13. Y. M. Kim and B. J. Lee, *J. Mater. Res.* **23**, 1095 (2008).
14. F. C. Frank, *Proc. R. Soc. Lond. A* **215**, 43 (1952).
15. H. S. Chen and Y. Waseda, *Phys. Status. Solidi. (A)* **51**, 593 (1979).
16. A. Sadoc, Y. Calvayrac, A. Quivy, M. Harmelin, and A. M. Flank, *J. Non-Cryst. Solids* **65**, 109 (1984).
17. G. Duan, D. H. Xu, Q. Zhang, G. Zhang, T. Cagin, W. L. Johnson, and W. A. Goddard III, *Phys. Rev. B* **71**, 224208 (2005).
18. Yunfeng Shi, Michael B. Katz, Hui Li, and Michael L. Falk, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 185505 (2007).
19. A. S. Argon, *Acta Metall.* **27**, 47 (1979).
20. D. Deng, A. S. Argon, and S. Yip, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **329**, 549 (1989).
21. F. Shimizu, S. Ogata, and J. Li, *Acta Mater.* **54**, 4293 (2006).
22. C. M. Lee, K. W. Park, B. J. Lee, J. H. Shim, and J. C. Lee, *Kor. J. Mater. Res.* **19**, 574 (2009).
23. S. J. Lee, B. G. Yoo, J. I. Jang, and J. C. Lee, *Met. Mater. Int.* **14**, 9 (2008).
24. Q. Cheng, A. J. Cao, H. W. Sheng, and E. Ma, *Acta Mater.* **56**, 5263 (2008).