

Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ 벌크 유리상 금속 변형거동의 변형률속도 의존성

신형섭[†](안동대)·정영진(안동대)*·고동균(안동대)*·오상엽(가톨릭상지대)**

Strain Rate Dependency of Deformation Behavior in Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ Bulk Metallic Glass

Hyung-Seop Shin[†], Young-Jin Jeong*, Dong-Kyun Ko* and Sang-Yeob Oh**

Key Words: Zr-based Bulk metallic glass(Zr-기 벌크 유리상금속), Superplasticity(초소성), Glass transition temperature(유리상 천이온도), Supercooled liquid region(과냉각액상역), Strain rate(변형률 속도)

Abstract

Zr-based bulk metallic glasses have a significant mechanical properties such as high strength and elastic strain limit, and a good processing ability due to the deformation behavior such as superplasticity under supercooled liquid region. Recently, many researches on the determination of optimum working condition in various bulk metallic glasses have been carried out. In this study, the deformation behavior and forming conditions of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ bulk metallic glass were investigated under three different strain rates and at various temperatures between 627K and 727K. The glass transition temperature, crystallization temperature and supercooled liquid region of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ bulk metallic glass are 680K, 762K and 82K, respectively.

1. 서 론

이전의 벌크 아몰피스 금속(BAM)과 벌크 유리상 금속(BMG)은 $\sim 10^6$ K/s의 높은 냉각 속도에서 유리상을 형성할 수 있었다. 그러나 냉각속도의 영향으로 인해 벌크 형태의 시험편을 얻을 수 없었고, melting spinning 법을 이용한 리본 시험편만을 얻을 수 있었다. 그로인해 유리상 금속의 응용분야는 가공성, 제작성의 부족으로 제한되어져 왔다

최근 다수의 다원계 합금계의 개발로 인해, 100 K/s보다 낮은 냉각 속도에서 유리상 형성이 가능하게 되었고, melt casting과 water quenching을 이용한 벌크 형태의 제작이 가능하게 되었다.

유리상 천이온도 이상의 온도에서 초소성과 같은 변형거동을 나타냄으로써, 양호한 가공성을 갖게 되었다. 또한 Zr-기 벌크 비정질 금속은 높은 강도와 높은 탄성 변형률의 특성을 나타내며, 과냉각 액체상태에서 양호한 가공성을 가진다고 알려져 있다. 이러한 과냉각 액체 상태에서의 가공성은 기계적, 열적 가공조건의 적절한 조합을 통해 개선시킬 수 있다.

Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 비정질 금속은 2×10^2 /s의 높은 변형률속도와 유리 천이온도역의 중간온도에서 초소성과 같은 거동을 한다는 것이 보고되고 있다.⁽¹⁾ 본 연구에서는, 과냉각 액상영역에서 우수한 유리상 형성능력을 갖는 새로운 유리상 합금인 Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ 벌크 비정질 합금의

[†] 회원, 책임저자, 안동대학교 기계공학부

E-mail : hsshin@andong.ac.kr

TEL : (054)820-5675 FAX : (054)820-5495

* 학생회원, 안동대학교 대학원 기계공학과

** 회원, 가톨릭상지대학

초소성 변형기구의 연구를 통하여, Zr-기 벌크 비정질 합금의 온도와 변형률속도에 따른 변형거동과, 최적의 가공 조건을 알아보려고 한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 벌크 비정질 합금은 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 의 조성으로 Ar분위기에서 수냉 Cu주형주조법으로 직경 4mm, 길이 50mm의 봉 형상으로 제작되었다. 이 합금의 열특성은 차분 주사 열량계(differential scanning calorimetry: DSC)로 측정하였다. 주사속도 0.33K/s에서 DSC분석의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 유리전이 온도(T_g)와 결정화 온도(T_x), Peak 온도는 각각 407°C, 489°C 그리고 494°C이다. 결정화에 따른

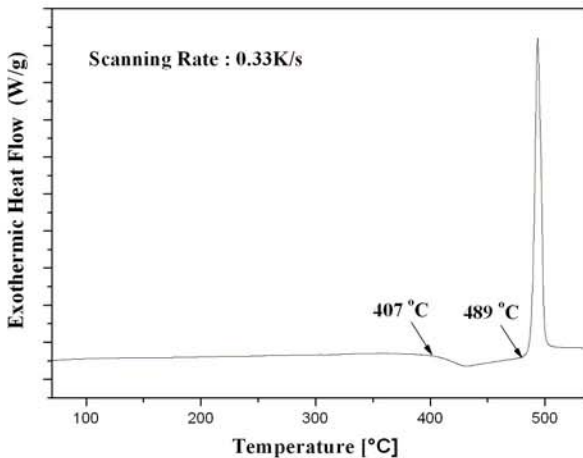


Fig. 1 DSC curve of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass at a scanning rate of 0.33K/s

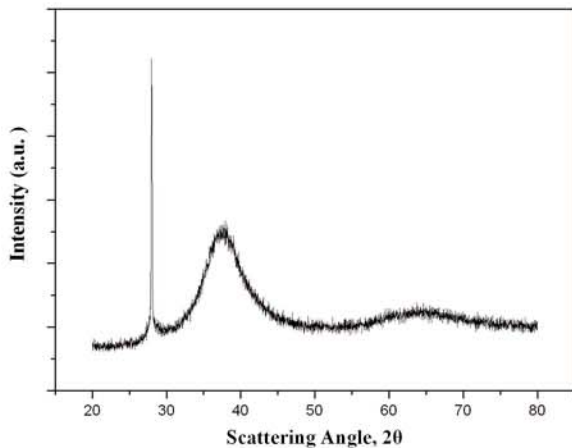


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass.

발열량은 35.8J/g이고, 과냉각 액상 영역($\Delta T_x = T_x - T_g$)은 81K이다.

또한 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 합금의 비정질 상태의 확인을 위해 X-선 회절법을 사용하여 측정하였고, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 주조상태에서 시험에 사용한 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 합금의 회절 패턴에는 어떤 결정질상에 해당하는 뚜렷한 Bragg 피크가 없는 전형적인 비정질 X-선 회절 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

Fig. 3(a)은 전기노를 장착한 상태에서 인장시험편 치구의 부착광경을, (b)는 인장시험편의 봉으로부터 게이지부 길이 6mm, 폭1.4mm, 두께 1.2mm의 치수로 가공하였다. 형상과 치수를 나타낸다.

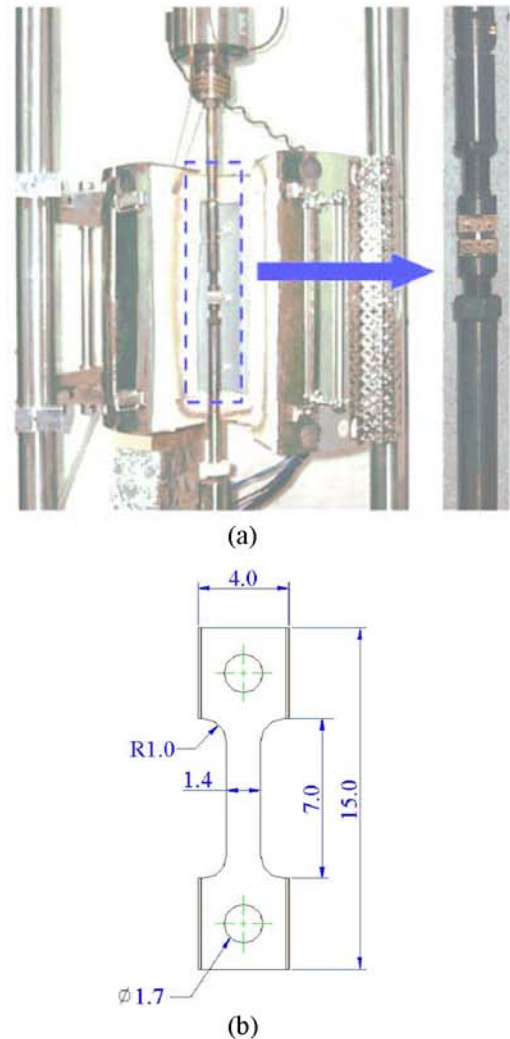


Fig. 3 (a) View of testing apparatus equipped with electronic furnace for tensile testing of BAM specimen, (b) Dimensions of specimen used for tensile test.

인장시험은 $5 \times 10^{-4}/s$, $2 \times 10^{-3}/s$ 그리고 $2 \times 10^{-2}/s$ 의 세가지 초기변형률속도와, 과냉각 액상영역 내의 427°C , 467°C 그리고 467°C 의 온도에서, 만능재료 시험기(Instron type 8516, Loadcell: 5kN)를 사용하여 실시하였다. 또한 일정한 시험 온도로 가열하기 위해, 3-Zone 가열방식의 원통형 전기노를 사용하였다. 시험편의 온도 측정을 위해 K Type 열전대를 시험편에 부착하였고, 그 전기적 신호를 제어 계측 프로그램인 LabVIEW와 DAQ 보드(PCI 6024, SCI-TC02)를 이용하여 시험편 온도를 측정 하였다. 시험동안 시험편의 온도 변동은 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이내로 하였다. 하중 부하시 상부 치구에는 유니버설 조인트를 넣어서 시험편의 하중 축불일치(misalignment)에 따른 영향을 배제하였다.

시험편은 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 일정한 가열속도로 가열한 후, 설정온도에 도달하면, 3분 동안 안정화시킨 후 시험을 개시하였다.⁽²⁾

3. 실험 결과 및 고찰

과냉각 액상영역에서 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 합금의 인장시험결과 얻어진 시험편의 변형 모습을 Fig. 4와 Fig. 6에 나타내었다. 시험조건으로는 $5 \times 10^{-4}/s$, $2 \times 10^{-3}/s$ 그리고 $2 \times 10^{-2}/s$ 의 세가지 초기 변형률속도와, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 합금의 과냉각 액상영역 내의 낮은 온도, 중간 온도, 높은 온도인 427°C , 447°C 그리고 467°C 의 세 온도를 선정하여 인장시험을 실시하였다.

초기 변형률속도 $2 \times 10^{-3}/s$ 의 공칭 응력-변형률선도를 Fig. 5 (a)에 나타내었다. T_g 근처의 427°C 에서는 70MPa의 비교적 낮은 유동응력을 나타내었다. 과냉각 액상영역의 중간온도인 447°C 에서는, 30MPa 이하의 매우 낮은 유동응력을 나타내었다. 각각 322%와 454%의 큰 연신율을 갖는 현저한 소성변형을 보였다. 그러나 과냉각 액상영역내의 높은 온도인 467°C 에서는 거의 소성변형 없이 취성 파괴를 나타내는 것을 알 수 있다.

Fig. 5 (b) $2 \times 10^{-2}/s$ 의 높은 초기 변형률 속도에서는, (a) $2 \times 10^{-3}/s$ 의 경우와 마찬가지로 427°C 와 447°C 에서 현저한 소성변형이 관찰되었다. 그러나 427°C 에서는 최대응력이 400MPa 이상의 높은 응력을, 447°C 에서는 약 70MPa의 유동응력을 나타냈다. 그러나 467°C 에서는 $2 \times 10^{-3}/s$ 의 결과와 유

사한 취성 파괴를 나타냈다.

또한 427°C 에서 447°C 로 시험온도의 증가는 소성변형에 필요한 유동응력의 큰 감소를 나타내었다. 그러나 과냉각 액상영역내의 높은 온도인 467°C 에서는 $2 \times 10^{-3}/s$ 와 $2 \times 10^{-2}/s$ 에서 모두 취성 파괴에 가까운 변형거동을 나타내었다. Fig. 4와 Fig. 5에서 가장 주목할 점은 과냉각 액상영역 내의 중간온도인 447°C 와 중간 변형률속도인 $2 \times 10^{-3}/s$ 의 시험편 C와 D에서 약 450%의 연신율이 얻어졌으며, 과단시 까지 균일하게 변형이 일어났다는 것이다. 그 외 시험편 B는 427°C 에서 322%까지 고변형률속도 $2 \times 10^{-2}/s$ 의 427°C , 447°C

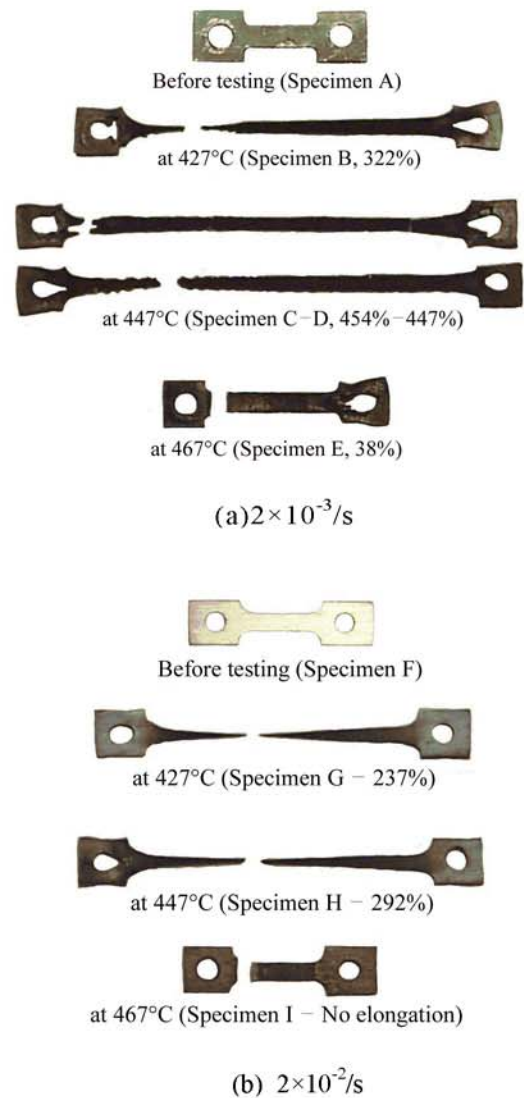


Fig. 4 Tensile test results of the $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ bulk amorphous alloy obtained at various test temperatures under each initial strain rate.

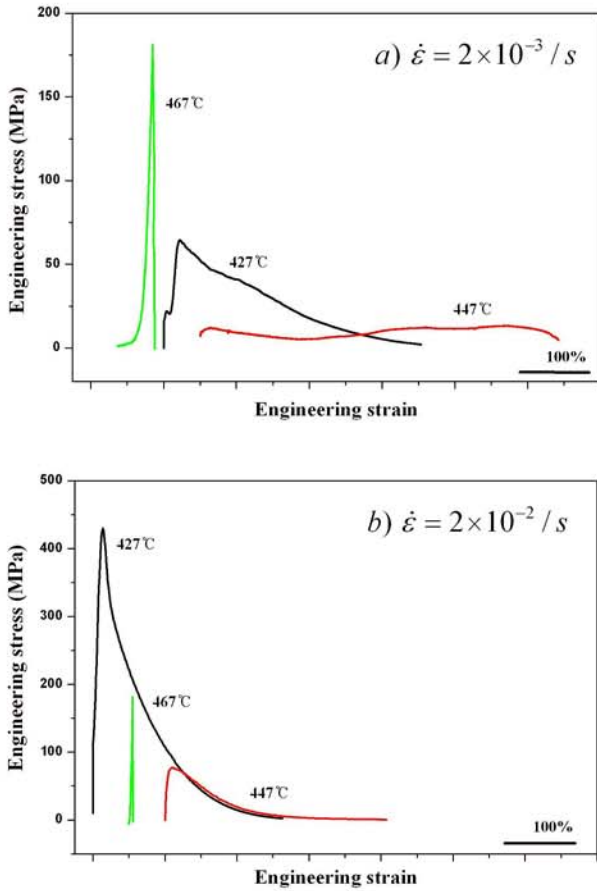


Fig. 5 Nominal tensile stress-strain curves obtained at various temperatures under different initial strain rates.

에서 인장된 시험편 G와 H는 각각 237%, 292%의 최대 연신율이 얻어지지만, 최대응력을 지나면서 한점으로 점차적인 네킹을 일으키는 비균일 변형을 보였다. 즉 시험편 C, D가 시험편 B, G, H등과 달리 네킹(necking)이 발생하지 않는 초소성과 같은 변형을 나타내었다. 이것은 Fig. 5의 응력-변형률선도에서 최대응력에 달한 후 서서히 연화를 나타내는 경우는 네킹을 수반하였고, 거의 일정한 유동응력을 나타내는 경우에는 초소성 거동을 나타내는 것을 알 수 있다.

Fig. 6와 Fig. 7은 초소성과 같은 변형을 일으키는 온도인 447°C, 즉 과냉각 액상영역의 중간온도에서 초기 변형률속도의 영향을 나타낸 것이다. 가장 큰 연신율이 발생한 온도조건에서도 변형률 속도에 따라 45%에서 454%까지 약 10배의 과단 연신율의 차이를 나타내었다. 특히 5×10^{-4} /s의 낮은 변형률속도에서는 45%로, 2×10^{-2} /s로

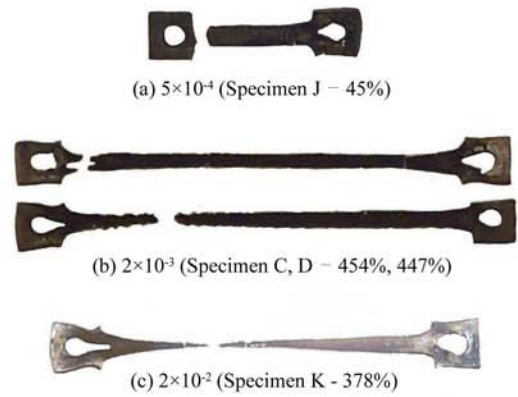


Fig. 6 Influences of initial strain rate on the deformation of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk amorphous alloy at 447°C

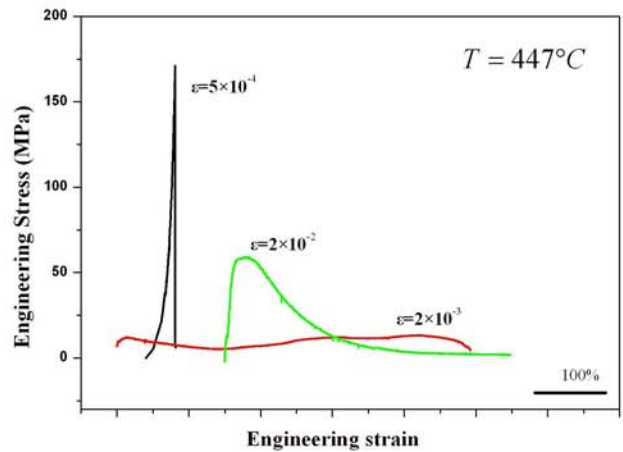


Fig. 7 The nominal tensile stress-strain curves obtained under various strain rates at 447°C

Table 1 Deformation behavior observed under various test conditions

$\dot{\epsilon}$ (/s)	427°C	447°C	467°C
2×10^{-2}	B	B	A
2×10^{-3}	B	C	A
5×10^{-4}	-	A	-

A : Brittle fracture without plastic deformation
 B : Plastic deformation including stress overshoot and yield drop
 C : Invariable flow stress without strain hardening and softening

변형률속도가 높아지면 연신율의 저하를 가져왔다. 이와 같이 낮은 변형률속도역에서 낮은 연신율은 결정화를 위한 초기단계 반응의 진전에 기인한 것이고, 높은 변형률속도에서 연신율 저하는 유동변형동안 발생한 유동체적의 급격한 증가에 기인하였다고 생각된다.⁽¹⁰⁾ 그러므로 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 벌크 유리상 금속에서 변형률 속도와 온도영향이 변형거동에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 한편 연신율은 시험편의 초기 단면적이 큰 경우 현저하게 증가된 값을 나타낸다는 것이 알려져 있어서, 데이터 해석시는 이에 대한 고려가 필요하다.

과냉각액상영역에서 인장실험의 결과 얻어진 변형곡선의 형상을 변형률속도와 시험온도에 대하여 요약하면 Table 1과 나타낼 수 있다.

4. 결 론

(1) $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 벌크 아몰퍼스 합금의 과냉각액상역에서 인장 실험을 통해 얻은 공칭 응력-변형률 선도는 세 가지 형태를 나타냈다. 첫째, 최대응력에서 소성변형없이 거의 취성적 파괴를 갖는 경우로, 467°C의 $2 \times 10^{-2}/s$ 와 $2 \times 10^{-3}/s$ 의 초기 변형률속도와 $5 \times 10^{-4}/s$ 의 저변형률속도에서 나타났다. 둘째는 응력연화와 더불어 소성변형을 갖는 형태이다. 초기 변형률속도 $2 \times 10^{-2}/s$ 와 427°C에서 인장된 시험편의 경우도 실험조건에 따라 최대응력의 차이가 나타났다. 셋째는 가공경화나 연화 없이 거의 일정한 유동 응력을 나타내는 경우로, 초소성 거동에 상당한다.

(2) 450%이상의 최대 연신율은 447°C와 $2 \times 10^{-3}/s$ 의 조건에서 인장된 시험편에서 나타났다. 이 경우 인장된 시험편에서 네킹이 발생하지 않고 초소성과 같은 변형거동을 나타냄으로써 양호한 가공성을 나타내었다. 그러나 동일 시험온도에서도 보다 낮거나 높은 변형률속도에서는 연신율의 저하를 나타냈다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구사업중

지방대우수연구자사업(Grant No. R05-2003-000-116 14 -0)의 지원으로 수행되었습니다. 또한 실험에 사용한 시료는 Tohoku Univ. IMR로부터 제공된 것으로, Prof. A. Inoue와 Dr. H. Kato에게 감사를 드린다.

참고문헌

- (1) Lee, K. S., Ha, T. K., Ahn, S. H. and Chang, Y. W., 2003, "High temperature deformation behavior of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.2}$ bulk metallic glass", *Journal of Non-crystalline Solids*, Vol. 317, pp. 193-199.
- (2) Liu, L., Wu, Z. F. and Zhang, J., 2002, "Crystallization kinetics of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk amorphous alloy", *Journal of alloys and Compounds*, Vol. 339, pp. 90-95.
- (3) Sergueeva, A. V., Mara, N. and Mukherjee, A. K., 2003, "Mechanical response of Zr-based metallic glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 317, pp. 169-175.
- (4) Kawamura, Y., Nakamura, T. and Inoue, A., 1998, "Superplasticity in $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ metallic glass", *Scripta Materialia*, Vol. 39, pp. 301-306.
- (5) Gao, Y. L., Shen, J., Sun, J. F., Wang, G. and Xing, D. W., 2003, "Crystallization behavior of $ZrAlNiCu$ bulk metallic glass with wide supercooled liquid region", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 1894-1898.
- (6) Nieh, T. G., Wadsworth, J., Liu, C. T., Ohkubo, T. and Hirotsu, Y., 2001, "Plasticity and structural instability in a bulk metallic glass deformed in the supercooled liquid region", *Acta mater*, Vol. 49, pp. 2887-2896.
- (7) Nieh, T. G., Mukai, T., Liu, C. T. and Wadsworth, J., 1999, "Superplastic behavior of a $Zr_{10}Al_{5}Ti_{17.9}Cu_{14.6}Ni$ metallic glass in the supercooled liquid region", *Scripta Materialia*, Vol. 40, pp. 1021-1027.
- (8) Kawamura, Y., Shibata, T., Inoue, A. and Masumoto, T., 1997, "Superplastic deformation of $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ metallic glass", *Scripta Materialia*, Vol. 37, pp. 431-436.

- (9) Inoue, A., 2000, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", *Acta mater*, Vol. 48, pp. 279-306.
- (10) Kawamura, Y., Shoji, T. and Ohno, Y., 2003, "Welding technologies of bulk metallic glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 317, pp. 152-157.
- (11) Yin, H. C., Busch, R., Köster, U. and Johnson, W. L., 1999, "Synthesis and characterization of particulate reinforced $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ bulk metallic glass composites", *Acta mater*, Vol. 47, pp. 2455-2462.
- (12) Kawamura, Y. and Ohno, Y., 2001, "Superplastic bonding of bulk metallic glasses using friction", *Scripta materialia*, Vol 45, pp. 279-285.
- (13) Harms, U., Jin, O. and Schwarz, R. B., 2003, "Effects of plastic deformation on the elastic modulus and density of bulk amorphous $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ ", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 317, pp. 200-205.
- (14) Kai, W., Hsieh, H. H., Nieh, T. G. and Kawamura, Y., 2002, "Oxidation behavior of a Zr-Cu-Al-Ni amorphous alloy in air at 300-425 °C", *Intermetallics*, Vol. 10, pp. 1265-1270.
- (15) Vaillant, M. L., Keryvin, V., Rouxel, T. and Kawamura, Y., 2002, "Changes in the mechanical properties of a $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass due to heat treatment below 540 °C", *Scripta Materialia*, Vol. 47, pp. 19-23.