

## Zr 계 비정질 합금의 고온 변형거동과 성형성 예측

전현준<sup>1</sup>, 이광석<sup>2</sup>, 장영원<sup>#</sup>

### High Temperature Deformation Behavior and Formability of Zr-Cu-Al-Ni Bulk Metallic Glass

H-J. Jun, K. S. Lee, Y. W. Chang

#### Abstract

Deformation behavior of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  (at. %) bulk metallic glass (BMG) fabricated by suction casting method has been investigated at elevated temperatures in this study. The BMG was first verified to have an amorphous structure thru X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). A series of compression tests has consequently been performed in supercooled liquid temperature region to investigate the high temperature deformation behavior. A transition from Newtonian to non-Newtonian flow appeared to take place depending upon both the strain rate and test temperature. A processing map based on a dynamic materials model has been constructed to estimate a feasible forming condition for this BMG alloy.

**Key Words:** Metallic glass, High temperature deformation, Mechanical properties, Processing map

#### 1. 서론

비정질 합금의 고온 변형 거동은 크게 전단면 내에서 국부적인 변형을 수반하는 불균일 변형과 시편 전체에서 변형이 진행되는 균일 변형으로 나뉘게 된다. 많은 연구를 통해 균일 변형은 Newtonian, non-Newtonian 점성 유동의 형태로 진행이 된다고 알려져 있다 [1-4]. 또한 Newtonian 점성 유동이 나타나는 조건에서는 재료가 수백 % 이상 변형되는 초소성 현상이 나타나기도 한다. 초소성을 이용한 소성 가공은 상온에서 취성 파괴를 나타내는 비정질의 2 차 가공에 필수적이다. 소성 가공이 가능한 조건은 processing map 을 작성함으로써 파악할 수 있으며 [5], 이전의 연구에서도 이 processing map 를 적용하여 소성 가공 조건을 파악하기도 하였다 [6-7].

본 연구에서는  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  의 조성을 갖는

비정질 합금의 고온 변형 거동을 기반으로 processing map 을 작성한 뒤 고온에서의 성형성을 예측하였다.

#### 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  합금은 독일의 IFW Dresden 에서 suction casting 을 이용해 제작한 것으로서 자세한 제작과정은 생략하기로 한다. 시편의 구조는 에너지 분해능 ( $\Delta E/E$ )이  $2 \times 10^{-4}$  인 POSTECH 의 가속기 연구소의 10C1 빔라인에서 실시한 X-ray 회절 실험 (XRD)을 통해 파악하였다. 기계적 성질을 측정하기에 앞서 고온 실험에 필요한 thermal properties 에 대한 정보를 얻기 위해  $N_2$  가스 분위기 하에서  $20^\circ K/min$  의 승온 속도로 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 실험을 실시하였다. 직경 2 mm 인 봉상으로부터 Electrical

1. 포항공과대학교 신소재공학과  
2. 포항공과대학교 항공재료센터  
# 포항공과대학교 신소재공학과,  
E-mail: ywchang@postech.ac.kr

Discharge Machine 을 이용하여 길이가 4 mm 인 원통형상의 압축 시편을 제작하였다. 그 뒤 과냉 액상 영역의 온도인 673 K ~ 748 K (15 K 간격)의 온도범위에서 다양한 초기 변형률 속도를 가하여 단축 압축 실험을 실시하였다. 압축 실험에는 전자적으로 제어가 가능한 INSTRON 1361 을 사용하였으며, 승온 과정 중 결정상 생성을 방지하기 위해 실험 온도까지 최대한 빠른 급속 가열이 가능하도록 Halogen furnace 를 사용하였다. 압축 실험 후, 압축실험 데이터를 power dissipation model 과 plastic instability model 에 적용하여 고온에서의 성형성을 예측하였다.

### 3. 실험 결과

#### 3.1 Zr 계 비정질합금의 구조 및 열적 성질

그림 1 은  $Zr_{35}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  의 XRD 실험 결과를 나타낸다. 비정질의 전형적인 회절 피크 패턴인 broad 한 피크가  $37^\circ$  와  $65^\circ$  부근에서 발생 하였으며, 결정상 피크가 존재하지 않는 것으로 보아 나노 사이즈의 결정상 조차 존재하지 않는 순수한 비정질 상만으로 구성되어 있음을 확인 할 수 있었다.

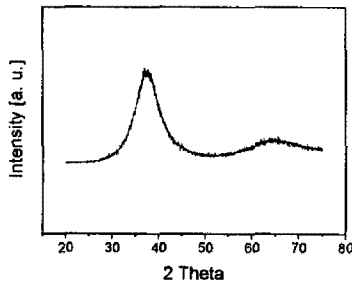


Fig. 1 X-ray diffraction peak of Zr-based BMG alloy

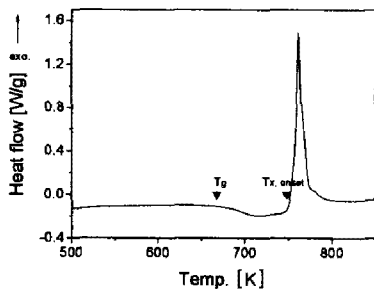


Fig. 2 Exothermic peak of Zr-based BMG alloy

DSC 실험을 통해 얻은 이 시편의 발열 피크는 그림 2 에서 볼 수 있다. 비정질 단상 합금에서 볼 수 있는 한 개의 발열 피크가 발생하였으며, 유리전이 온도 ( $T_g$ )는 668.2 K, 결정화 개시 온도 ( $T_{x, onset}$ )는 748.7 K 였으며, 비정질 형성능의 척도 중 하나인 과냉 액상 영역( $\Delta T = T_{x, onset} - T_g$ )은 80.5 K 였다.

#### 3.2 복상 합금의 고온 변형 거동

과냉 액상 영역에서 단일 압축 실험을 실시하였으며 그 결과 중 718 K 에서의 true stress-strain 곡선을 그림 3 에 나타내었다.

그래프에서 볼 수 있듯이 앞서 언급한 비정질의 고온 변형 거동을 관찰 할 수 있다. 즉, 소성 변형이 거의 진행되지 않는 inhomogeneous deformation 은 빠른 초기 변형률 속도에서, stress overshoot 없이 상대적으로 낮은 응력에서 변형이 진행되는 Newtonian 점성 유동은 상대적으로 매우 느린 초기 변형률 속도에서, 그리고 stress overshoot 가 발생된 후 소성 변형이 진행되는 non-Newtonian 점성 유동은 그 중간 영역의 초기 변형률 속도에서 변형이 진행되고 있다.

그림 4 는 각각의 압축 시험 온도에서의 steady state flow stress 변화를 초기 변형률 속도의 함수로서 나타낸 것이다. 시험 온도 중  $T_g$  에 가까운 673 K 에서는 기울기 ( $\log \sigma_f / \log \dot{\epsilon}$ )가 거의 변하지 않는 것을 볼 수 있다. 반면 온도가 증가할수록 상대적으로 느린 초기 변형률 속도 범위에서 steady state flow stress 가 증가하고 있고, 733 K 와 748 K 에서 그래프는 bend-over 의 형상을 보이고 있다. 이것은 변형 거동이  $10^{-2} /s$  의 초기 변형률 속도를 기점으로 Newtonian 에서 non-Newtonian 으로 전환되는 것을 나타낸다. 초기 변형률 속도가 일정한 경우는 온도가 증가할수록 steady state flow stress 가 감소하고 있으며, 그 감소폭은 초기 변형률 속도가 낮을수록 크다.

일반적으로 non-Newtonian 과 Newtonian 점성 유동은 각각 transition state theory 와 viscous flow 로 기술할 수 있다고 알려져 있다 [8]. Transition state theory 는 식(1)로 표현될 수 있으며, 그 fitting 결과는 그림 5 의 solid line 으로 나타나있다.

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \sinh \frac{\sigma \gamma_0 \Omega_f}{M k_b T} \quad (1)$$

여기서  $\epsilon_0$ ,  $\gamma_0$ ,  $\Omega_f$ 은 각각 reference strain rate, local strain, shear site of volume 를 나타내며,  $\gamma_0\Omega_f$ 는 fitting parameter 이고,  $M$ 은 일축 변형에서  $\sqrt{3}$ 이다. 반면, Newtonian 점성 유동은 식 (2)와 같이 비례상수  $\eta$ 를 이용하여 기술 할 수 있다.

$$\sigma_f = 3\eta \dot{\epsilon} \quad (2)$$

여기서  $\eta$ 는 비례상수로서 점성도를 나타내며, fitting 결과는 그림 5의 점선으로 표시되어 있다. Fitting 결과를 통해서도 알 수 있듯이, Newtonian 점성유동은 703 K 이상에서 관찰되고 있으며, strain rate sensitivity ( $m = \Delta \log \sigma_f / \Delta \log \dot{\epsilon}$ )은 초소성 변형거동을 나타내는 1에 매우 가까운 것으로 측정되었다. 그러나 733 K 과 748 K의 온도에서 초기 변형률 속도가  $10^{-2}$  /s 이상으로 빠르게 되면  $m$  값이 1에서 대략 0.15로 급감하는 것을 볼 수 있으며, 이것을 통해 Newtonian에서 non-Newtonian으로 변형거동이 전환됨을 예측할 수 있다.

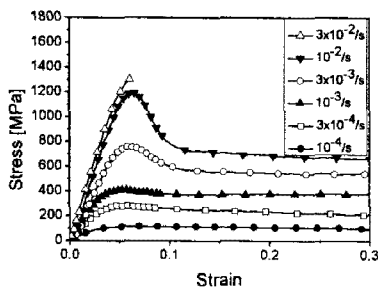


Fig. 3 Representative true stress-strain curves for Zr-based BMG alloy with various strain rates at 718 K

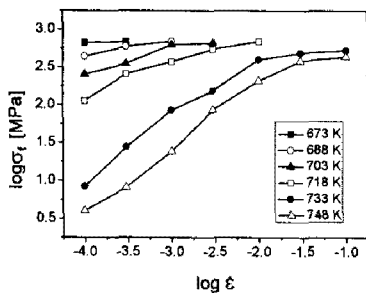


Fig. 4 The variation of steady-state flow stress at various test temp. as a function of initial strain rate

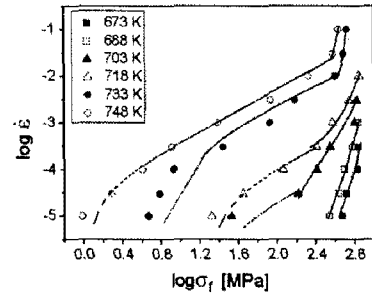


Fig. 5 The relationship between steady state flow stress and strain rate at various temperatures within supercooled liquid region

### 3.3 공정 지도 작성

소성 변형에서 total power (P)는 heat development 를 나타내는 G content 와 구조완화와 연관된 J co-content 로 구성되어 있으며, 고온 성형 공정에서 소비되는 power 전체의 양을 구성한다. 구조완화로 인한 동적 연화가 열 방출보다 더 우선하기 때문에 J 가 클수록 성형효율은 더 커지게 된다. 압축 실험 데이터를 이용하여 dynamic materials model 을 기반으로한 processing map 을 작성하였다. Dynamic materials model 은 Prasad 연구팀이 제한한 모델로서 power dissipation efficiency ( $\eta$ )로 표현되고, 성형 공정 동안 미세구조의 변화와 관계된 것으로 보고되었으며 [4], 다음과 같이 기술된다.

$$\eta = \frac{J}{J_{\max}} = \frac{2m}{m+1} \quad (3)$$

여기서  $m$ 은 strain rate sensitivity 이다. 그림 6 (a)는 power dissipation map 으로서  $\eta$  값이 같은 영역은 같은 색으로 표시되고 있다. 710 K 이하,  $10^{-3}$  /s 보다 빠른 변형률 속도의 범위에서는  $\eta$  값이 50% 이하이며, 730 K 이상의 온도,  $10^{-3}$  /s 보다 낮은 변형률 속도의 범위에서는 그 값이 80% 이상이었으며, 이 범위에서 초소성의 변형거동이 예상되며, 이 영역에서는 부과된 에너지가 최소한의 열로 방출되어 가장 효율적으로 성형에 이용된다. 또한, Kumar 에 의해 제안된 plastic instability model [9]을 적용해 보았으며 그 식은 다음과 같이  $\xi$ 로 표현 할 수 있다.

$$\xi(\dot{\epsilon}) = \frac{\partial \ln[m/(m+1)]}{\partial \ln \dot{\epsilon}} + m > 0 \quad (4)$$

식 (4)에서  $\xi$  값이 음수가 되면 plastic 성형은 불안정한 상태가 되어 crack 이 생성되거나, 전파 혹은 취성 파괴 등의 결함 생성 여부를 예측할 수 있다. 그림 6 (b)는 위 식을 통해 얻은 map 으로서 processing map 과 같은 방법으로  $\xi$  의 값이 같은 부분을 연결하여 작성한 것이다. 그림 6 (a)에서  $\eta$  값이 0.8 이상인 high power dissipation efficiency 영역과  $\xi$  값이 0 이상인 sound deformation 영역이 서로 잘 겹쳐지고 있음을 알 수 있고, 이 결과를 통해 high power dissipation efficiency 영역이 소성 불안정성을 나타내는 부분적인 crack 이나 파괴없이 변형이 가능한 최적의 성형 공정 조건으로 간주될 수 있다.

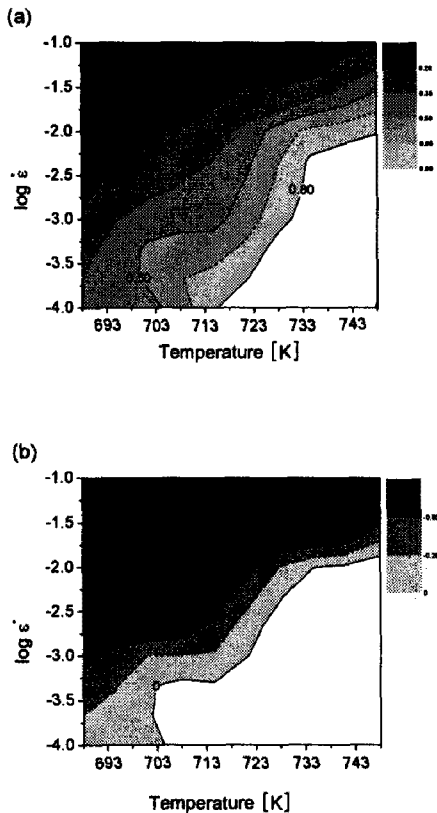


Fig. 6 (a) Power dissipation map and plastic instability map for the Zr-based BMG alloy

#### 4. 결론

Suction casting 로 제작된  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  (at. %)의 비정질 합금은 결정상이 존재하지 않는 비정질 단상인 것으로 판단되며, 따라서 고온 변형 거동에 미치는 결정상의 영향은 없는 것으로 간주되었다. 80.5 K의 과냉 액상 영역에서 inhomogeneous, non-Newtonian 및 Newtonian 점성유동의 세 변형 거동이 나타났으며, Newtonian 점성 유동에서는 strain rate sensitivity 가 1 에 가까워 초소성이 가능한 것으로 판단되었다. 고온 성형성은 공정지도를 통해서 예측될 수 있었는데 본 연구에 이용된 비정질 시편의 경우 power dissipation efficiency 가 80 % 이상이며, plastic instability 가 0 보다 큰 영역에서 초소성을 이용한 소성가공이 가능한 것으로 판단된다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 프로그램의 지원하에 이루어졌으며, 포항 방사광 가속기에서의 실험은 과학기술처와 포항공대의 지원을 받았으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] F. Spaepen, Scripta Mater., 54 363 (2006).
- [2] F. Spaepen, Acta Metall., 25 407 (1976).
- [3] K.S. Lee, Y.W. Chang, Metal. Mater. Int., 11 53 (2005).
- [4] K.S. Lee, H.-J. Jun, Y.W. Chang, Mater. Sci. Eng. A, 25 941 ~ 944 (2007).
- [5] Y.V.R.K. Prasad, H.L. Gegel, S.M. Doraiavelu, J.C. Malas, J.T. Morgan, L.A. Lark, D.R. Baker, Metall. Trans. A, 15A 1883 (1984).
- [6] K.S. Lee, Y.W. Chang, Mater. Sci. Eng. A, 399 238 (2005).
- [7] F. Spaepen, Acta metall., 25 407 (1977).
- [8] A.K.S. Kumar: M.S. Thesis, Indian Institute of Science, Bangalore, India (1987).