

Zr-Nb-Cu-Ni-Al 비정질 복합 재료의 변형거동과 성형성

전현준¹ · 이광석² · U. Kühn³ · J. Eckert³ · 장영원[#]

Room and High Temperature Deformation Behaviors and Estimation on Formability of Zr-based Bulk Metallic Glass Composite

H-J. Jun, K. S. Lee, U. Kühn, J. Eckert and Y. W. Chang

Abstract

In this study, we investigated the thermal properties of $Zr_{66.4}Nb_{6.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_{8.0}$ by using a differential scanning calorimeter (DSC), and then analyzed the composition of dendrite phase by using X-ray diffraction (XRD). A series of uniaxial compression tests has been performed under the strain rates between $10^{-5}/s$ and $10^{-2}/s$ at room temperature and near SLR. This BMGC has higher high temperature strength than other Zr-based monolithic BMGs because in-situ formed crystalline phases hinder a feasible viscous flow of amorphous matrix. Warm formability is also estimated by laboratory-scale extrusion test within supercooled liquid region. It was found that BMGC has poor formability compared with another Zr-based bulk metallic glass composite presumably due to large volume fraction of 'brittle' crystalline phases distributed within amorphous matrix.

Key Words: Metallic glass, Deformation behavior, Mechanical properties, Extrusion

1. 서론

비정질 합금은 전위와 같은 결함이 존재하지 않기 때문에 결정질 재료인 Ti 합금이나 steel 보다도 높은 강도 및 탄성 한계를 보인다. 하지만 상온에서 소성 변형이 거의 발생하지 않고 급격하게 파괴가 진행된다는 단점을 지닌다. 이러한 파괴 양상은 전단띠가 생성되고 급격하게 전파되기 때문에 발생하는 것으로 알려져 있으며, 그 전단띠의 좁은 공간에서만 소성변형이 진행되므로 전체적으로 불균일한 변형 양상을 보이면서 소성변형이 발생하지 않게 된다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위한 방안으로 결정상을 생성시켜 전단띠의 진행을 늦추어 소성변형량을 증가시키는 것이 고려되었으며 이러한 근본방법을 이용하여 현

재 다양한 방법으로 비정질 복합재료가 제작 및 연구되고 있다 [1-4]. 하지만 비정질 복합재료의 변형 거동 및 성형성에 대한 연구는 거의 이뤄지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 Zr 계 벌크 비정질 복합재료의 상온 및 고온 변형 거동을 살펴보고 압출 실험을 통해 성형 가능성을 예측하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 $Zr_{66.4}Nb_{6.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_{8.0}$ 합금은 독일의 IFW Dresden 에서 injection casting 법으로 제조하였으며, 시편 내에 결정상 부피 비율은 그림 1로부터 직경 2 mm 인 경우 71.3 %, 3 mm 인 경우 70.9 %로 각각 확인되었다. 시편의 구조는 에

1. 포항공과대학교 신소재공학과
2. 한국기계연구원부설 재료연구소 융합공정연구부
3. 독일 IFW Dresden
포항공과대학교 신소재공학과,
E-mail: ywchang@postech.ac.kr

너지 분해능 ($\Delta E/E$)이 2×10^{-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 실시하였으며, 유리전이 온도 (T_g)는 $400^\circ C$, 결정화개시온도 (T_x , onset)는 $422^\circ C$ 로 측정되었다. 직경 2 mm 인 봉상으로부터 Electrical Discharge Machine 을 이용하여 길이가 4 mm 인 원통형상의 압축 시편을 제작하였다. 그 뒤 상온과 과냉 액상 영역의 온도근처인 $400^\circ C \sim 445^\circ C$ 의 온도범위에서 다양한 초기 변형률 속도를 가하여 단축 압축 실험을 실시하였다. 압축 실험에는 전자적으로 제어가 가능한 INSTRON 1361 을 사용하였으며, 승온 과정 중 열유기 결정상 생성을 방지하기 위해 실험 온도까지 최대한 빠른 급속 가열이 가능하도록 Halogen furnace 를 사용하였다. 압축 실험 후, 성형성 평가를 위해 $435^\circ C$, $445^\circ C$ 의 온도에서 압출 실험을 실시하였다.



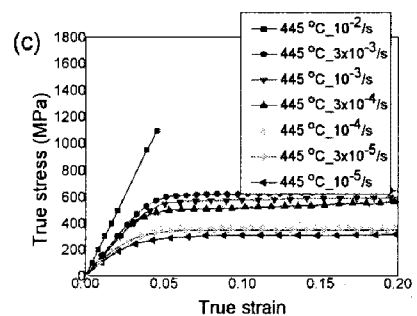
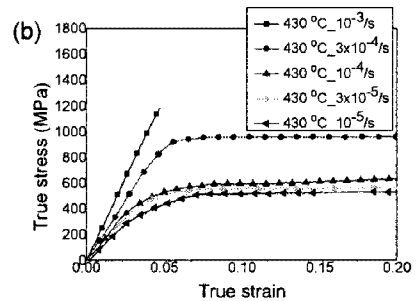
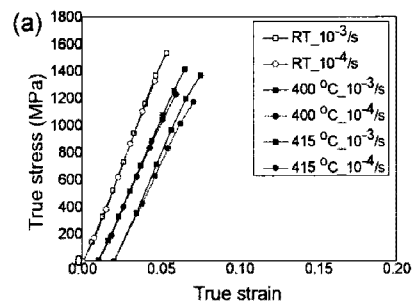
Fig. 1 Typical macroscopic features after injection casting together with microstructures for 2 and 3 mm diameter $Zr_{66.4}Nb_{6.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_{8.0}$ BMG composite.

3. 실험 결과

3.1 Zr 계 비정질복합재료의 고온변형거동

그림 2 는 $Zr_{66.4}Nb_{6.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_{8.0}$ 합금을 상온 및 고온에서 압축 실험하여 얻은 진응력-진변형률 그래프이다. $415^\circ C$ 이하의 온도에서는 초기 변형률속도에 관계없이 소성변형이 거의 일어나지 않는 취성과괴변형 거동을 보이고 있다. 이러한 변형거동은 전단파의 좁은 폭에서만 변형이 일어나는 불균형변형 거동에 해당한다. 반면 $430^\circ C$, $445^\circ C$ 의 온도 하에서는 변형률 속도에 따라서 시편 전체에서 고른 변형이 발생하는 균일 변형거동과 불균일 변형 거동이 동시에 관찰 된다. 변형률 속도가 빠를수록 최대 응력값이 증가하며 온도가

높아질수록 그 응력값은 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 비정질 합금 또는 비정질 복합재료가 과냉액상 영역의 고온에서 변형을 겪을 경우 거시적으로 stress overshoot 가 발생한 뒤 정상상태에 이르는 non-Newtonian 점성유동과 stress overshoot 가 발생하지 않고 정상상태에 이르면서 변형률 속도 민감지수 (m)이 1 에 가까운 Newton 점성유동이 발생한다고 알려져 있다 [5, 6]. 하지만 본 연구에서는 stress overshoot 가 관찰되지 않음에도 불구하고 m 값이 매우 낮은 non-Newtonian 점성 유동만이 관찰된다. 이러한 현상은 Fig. 2(d)의 최대 응력값 변화와 같이 정리할 수 있다. 이렇게 non-Newtonian 점성 유동만이 나타나는 원인은 70 vol. %가 넘게 차지하는 결정상이 비정질 모상의 점성유동을 방해하여 비정질 합금에서 볼 수 있는 특징인 Newton 점성유동이 나타나지 않는 것으로 예측된다. 따라서 이 비정질 복합재료의 경우 결정상 분율이 변형 기구 결정에 주된 역할을 하는 것으로 판단된다.



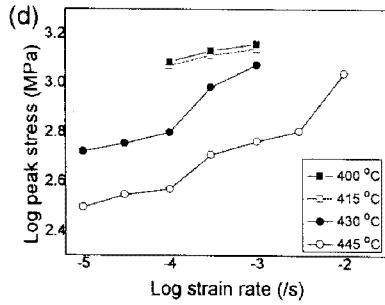


Fig. 2 (a) ~ (c) True stress-strain and (d) $\log(\sigma_p)$ - $\log(\dot{\epsilon})$ curves obtained at several temperatures under the various initial strain rates.

Fig. 3 은 변형 후 재료의 구조 및 열적 성질의 변화를 나타낸 그래프이다. Fig. 3(a)의 X 선 회절 패턴을 통해 이 비정질 복합재료가 445 °C 의 온도에서 변형을 겪게 되면 변형 전에 존재하던 CuZr₂ 의 피크가 더 강해지며 더불어 JCPDS 카드를 통해 검출되지 않는 피크들 또한 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯이 고온에서 변형을 겪은 후에 T_g 는 증가, $T_{x, onset}$ 은 감소되었으며 따라서 열적 안정성은 변형 전보다 더욱 악화 되었다. 또한 고온에서 느린 변형률 속도에서 변형된 시편일 수록 결정화가 진행되어 ΔH_1 와 ΔH_2 가 감소된 것을 확인할 수 있었다.

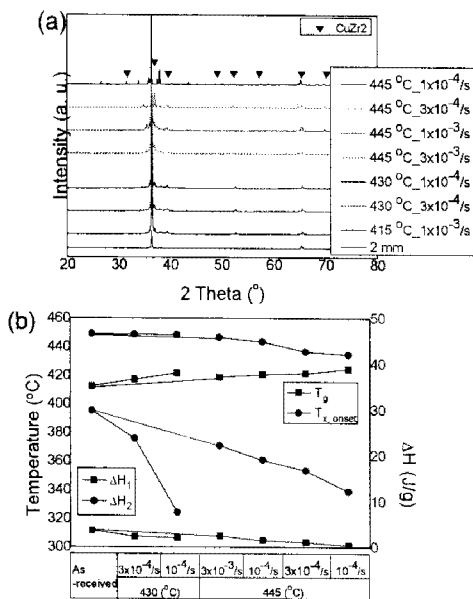


Fig. 3 (a) XRD patterns and (b) variation of thermal properties for specimens compressed in SLR.

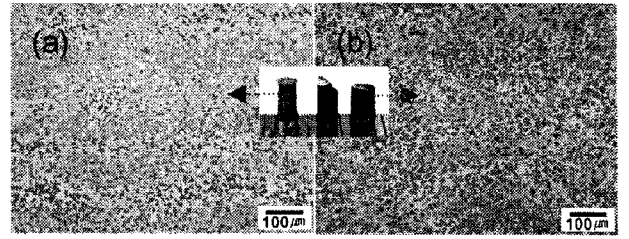


Fig. 4 Typical microstructures from (a) as-cast and (b) sound compressed at 430 °C under 10^{-4} /s specimens.

또한 건전한 고온 변형 전후의 조직 관찰 결과, 그림 4 와 같이 in-situ formed dendrites 의 형상 및 분율에 큰 변화가 없었으며, 이는 소성 변형의 주 인자가 되는 상이 과냉 액상 영역에서 고경도로 제 1 상으로 존재하는 dendrites 가 아니라, 제 2 상으로 존재하는 잔류 비정질상임을 의미한다.

3.2 비정질 복합재료의 압출 실험

그림 5 와 같이 압출 결과부터 말하자면 모든 조건에서 3.1:1 의 낮은 압출비에도 불구하고 본 벌크 비정질 합금 복합재의 압출은 불가능하였다. 이전 연구 [7, 8]에서 비정질 합금의 성형성을 더 큰 압출비로 압출했을 때와 비정질 복합재료를 본 연구와 같은 압출비로 압출 했을 때와 비교하면 본 연구에서 사용한 복합재료의 경우 매우 나쁜 성형성을 갖는다. 성형성을 그림 6 과 같은 공정지도를 작성해 볼 때 이전 연구에서 사용한 40 vol. %의 결정상을 갖는 재료의 경우 η 값이 0.5 이상인 영역이 매우 좁게 나타났지만, 본 연구에서 사용한 시편의 경우는 η 값이 0.5 이상인 영역은 전혀 나타나지 않아 결정상의 분율이 70 vol. % 정도로 매우 높은 경우 성형성이 매우 나쁜 것으로 예측할 수 있다. 이것은 고온에서 비정질 모상보다 더욱 경한 결정상이 비정질 모상의 점성 유동을 방해하기 때문에 비정질 합금보다 성형성이 저하되는 것이며, 같은 비정질 복합재료라고 해도 결정상의 분율이 증가함에 따라 비정질 모상의 점성유동을 방해하는 비율이 더욱 커지기 때문에 본 연구의 결정상 분율보다 적은 분율을 포함하는 비정질 복합 재료보다도 성형성이 더욱 저하된다. 더불어 결정상의 점성도가 급격히 증가되는 임계 분율값이 존재한다는 연구도 보고된 바가 있으며 [9], 본 연구에 사용된 비정질 복합재료의 점성도 또한 매우 높아 좋지 않은 성형성을

나타내는 것으로 판단된다.

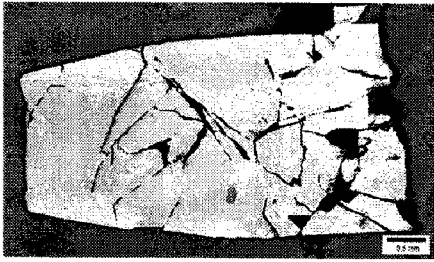


Fig. 5 Macroscopic feature of the totally ruptured sample during warm extrusion under the punch jig.

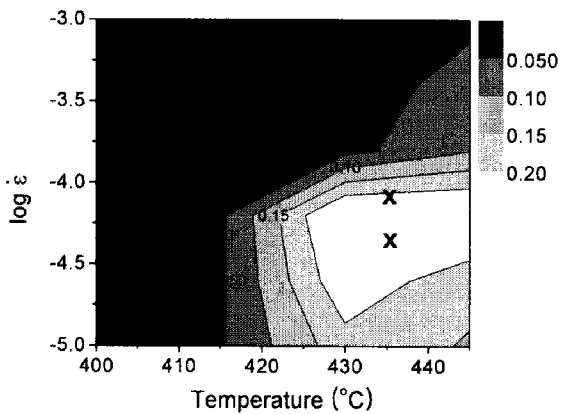


Fig. 6 Processing map of $Zr_{66.4}Nb_{6.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_{8.0}$ BMG composite described by using the data obtained from compressive tests at high temperature.

4. 결론

Injection casting으로 제작된 $Zr_{66.4}Nb_{6.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_{8.0}$ (at. %) 비정질 복합재료의 변형거동은 상온 및 고온에서 다양한 변형률 속도 하에서 연구되었다. 415 °C 이하의 온도에서 변형률 속도에 관계없이 불균일 변형거동이 나타났으며 430 °C 이상의 온도에서 변형률 속도에 따라 불균일 변형이외에 균일 변형이 나타났다. 하지만 거시적으로 stress

overshoot 가 없음에도 non-Newtonian 점성유동만 발생하는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 70.9 ~ 71.3 vol. %의 높은 부피분율을 차지하는 $CuZr_2$ 와 알 수 없는 결정상들로 인해 비정질 모상의 free vol.이 비정질 합금보다 작고 점성유동이 방해되기 때문에 나타난 현상이었다. 낮은 m 값을 통해 추측되었듯이 이 비정질 복합재료의 성형성은 결정상의 점성유동 방해로 인해 매우 나빴으며 내부에 존재하는 크랙은 두 전단면 사이의 공간에서 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

후기

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

참고 문헌

- [1] E. S. Park and D. H. Kim, *Met. Mater. Int.*, **11** 19 (2005).
- [2] H. Choi-Yim, R. Busch, U. Koster, and W. L. Johnson, *Acta Mater.*, **47** 2455 (1999).
- [3] R. B. Dandliker, R. D. Conner, and W. L. Johnson, *J. Mater. Res.*, **13** 2896 (1998).
- [4] F. Szuecs, C. P. Kim, and W. L. Johnson, *Acta Mater.*, **49** 1507 (2001).
- [5] F. Spaepen, *Scripta Mater.* **54** 363 (2006).
- [6] T. G. Nieh and J. Wadsworth, *Scripta Mater.* **54** 387 (2006).
- [7] K. S. Lee and Y. W. Chang, *Met. Mater. Int.* **11** 53 (2005).
- [8] H-J. Jun, K. S. Lee, C. P. Kim, and Y. W. Chang, *Met. Mater. Int.* **14** 297 (2008).
- [9] G. Wang, I. Jackson, J.D. Fitz Gerald, J. Shen, Z.H. Stachurski, *J. Non-Cryst. Solids* **354** 1575 (2008).