[논문] 한국소성가공학회지, 제 16 권 제 4 호, 2007
Transactions of Materials Processing, Vol.16, No.4, 2007

Zr 계 비정질 합금의 고온 변형거동과 성형성 예측

전현준[1] · 이광석[2] · 장영원#

High Temperature Deformation Behavior and Estimation for Formability of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ Bulk Metallic Glass

H-J. Jun, K. S. Lee, Y. W. Chang
(Received May 10, 2007)

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 with the analysis of X-ray diffraction(XRD) and differential scanning calorimetry(DSC) data. A series of compression tests has consequently been performed in the region of supercooled liquid temperature to investigate the behavior of high temperature deformation. 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. 서 론

비정질 합금의 고온 변형 거동은 크게 전단띠 내에서 국부적인 변형을 수반하는 불균일 변형과 시편 전체에서 변형이 진행되는 균일 변형으로 나뉘게된다. 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 공정 지도를 작성함으로서 파악할 수 있으며[5], 이전의 연구에서도 이러한 공정 지도를 적용하여 소성 가공 조건을 파악하기도 하였다[4, 6].

본 연구에서는 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 의 조성을 갖는 비정질 합금의 고온 변형 거동을 기반으로 공정 지도를 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 2×10^{-4} 인 POSTECH 의 가속기 연구소의 10C1 빔라인에서 실시한 X-ray 회절 실험(XRD)을 통해 파악하였으며 분해능이 높기 때문에 나노 사이즈의 결정상까지 검출이 가능하다. 기계적 성질을 측정하기에 앞서 고온 실험에 필요한 열적 특성에 대한 정보를 얻기 위해 N_2 가스 분위기 하에서 20°C/min 의

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

승온 속도로 Differential Scanning Calorimetery(DSC) 실험을 실시하였다. 직경 2mm 인 봉상으로부터 Electrical Discharge Machine 을 이용하여 길이가 4mm 인 원통 형상의 압축 시편을 제작하였다. 그 뒤 과냉 액상 영역의 온도인 400~475°C(15°C 간격)의 온도 범위에서 다양한 초기 변형률 속도를 가하여 단축 압축 실험을 실시하였다. 압축 실험에는 전자적으로 제어가 가능한 INSTRON 1361 을 사용하였으며, 승온 과정 중 기계적 성질에 영향을 미치는 결정상의 생성을 방지하기 위해 실험 온도까지 최대한 빠른 급속 가열이 가능하도록 할로겐로를 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

Fig. 1은 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 의 XRD 실험 결과를 나타낸다. 비정질의 전형적인 회절 피크 패턴인 폭이 넓은 피크가 37° 와 65°(2θ) 부근에서 발생 하였으며, 결정상 피크가 존재하지 않는 것으로 보아 나노 사이즈의 결정상 조차 존재하지 않는 순수한 비정질 상만으로 구성되어 있음을 확인 할 수 있었다.

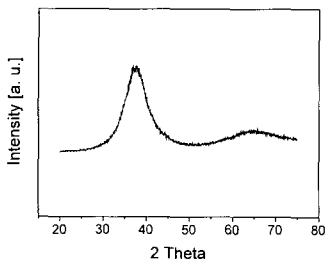

Fig. 1 X-ray diffraction peak of Zr-based BMG alloy

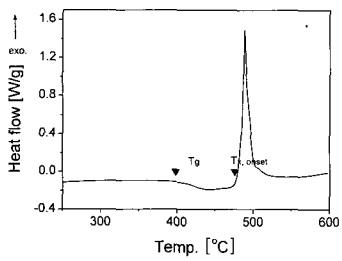

Fig. 2 Exothermic peak of Zr-based BMG alloy

DSC 실험을 통해 얻은 이 시편의 발열 피크는 Fig. 2에서 볼 수 있다. 비정질 단상 합금에서 볼 수 있는 한 개의 발열 피크가 발생하였으며, 유리천이 온도(T_g)는 395.2°C, 결정화 개시 온도($T_{x,onset}$)는 475.7°C 였으며, 비정질 형성능의 척도 중 하나인 과냉 액상 영역($\Delta T=T_{x,onset}-T_g$)은 80.5°C 였다.

3.2 복상 합금의 고온 변형 거동

과냉 액상 영역에서 단일 압축 실험을 실시하였으며 그 결과 중 445 °C 에서의 진응력-진변형률 곡선을 Fig. 3에 나타내었다.

그래프에서 볼 수 있듯이 앞서 언급한 비정질의 고온 변형 거동을 관찰 할 수 있다. 즉, 소성 변형이 거의 진행되지 않는 불균일 변형 거동은 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.

Fig. 4는 각각의 압축 시험 온도에서의 정상상태 유동 응력 변화를 초기 변형률 속도의 함수로서 나타낸 것이다. 시험 온도 중 T_g 에 가까운 400°C 에서는 기울기($\log \sigma_f/\log \dot{\varepsilon}$)가 거의 변하지 않는 것을 볼 수 있다. 반면 온도가 증가할수록 상대적으로 느린 초기 변형률 속도 범위에서 정상 상태 유동 응력이 증가하고 있고, 460°C 와 475°C 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 정상 상태 유동 응력이 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[2-4]. Transition state theory 는 식(1)로 표현될 수 있으며, 그 fitting 결과는 Fig. 5 의 solid line 으로 나타나있다.

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

여기서 ε_0, γ_0, Ω_f은 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 η 를 이용하여 기술 할 수 있다.

$$\sigma_f = 3\eta\dot{\varepsilon} \qquad (2)$$

여기서 η 는 비례상수로서 점성도를 나타내며, fitting 결과는 Fig. 5의 점선으로 표시되어있다. Fitting 결과를 통해서도 알 수 있듯이, Newtonian 점성 유동은 430°C 이상에서 관찰되고 있으며, 변형률 속도 민감도(m=Δlog σ_f/Δlogε)는 초소성 변형거동을 나타내는 1에 매우 가까운 것으로 측정되었다. 그러나 460°C 와 475°C 의 온도에서 초기 변형률 속도가 10^{-2}/s 이상으로 빠르게 되면 m 값이 1에서 대략 0.15로 급감하는 것을 볼 수 있으며, 이것을 통해 Newtonian 에서 non-Newtonian 으로 변형거동이 전환됨을 예측할 수 있다.

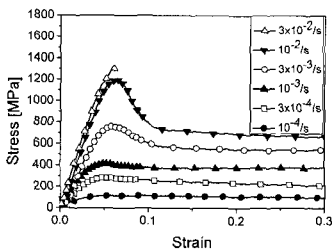

Fig. 3 Representative true stress-strain curves for Zr-based BMG alloy with various strain rates at 445 °C

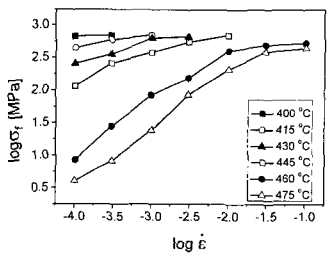

Fig. 4 The variation of steady-state flow stress at various test temp. as a function of initial strain rate

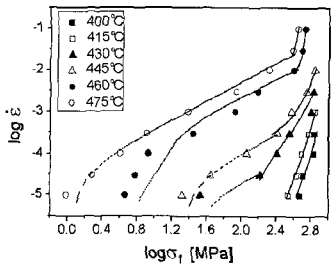

Fig. 5 The relationship between steady state flow stress and strain rate at various temperatures within supercooled liquid region

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 기반으로 한 공정 지도를 작성하였다. Dynamic materials model 은 Prasad 연구팀이 제안한 모델로서 power dissipation efficiency (η)로 표현되고, 성형 공정 동안 미세구조의 변화와 관계된 것으로 보고되었으며[4], 다음과 같이 기술된다.

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

여기서 m 은 변형률 속도 민감도이다. Fig. 6 (a)는 power dissipation map 으로서 η 값이 같은 영역은 같은 색으로 표시되고 있다. 440°C 이하, 10^{-3}/s 보다 빠른 변형률 속도의 범위에서는 η 값이 50% 이하였다. 반면, 460°C 이상의 온도와 10^{-3}/s 보다 낮은 변형률 속도의 범위에서는 그 값이 80% 이상이었고, 이 영역에서는 부과된 에너지가 최소한의 열로 방출되어 가장 효율적으로 성형에 이용되기 때문에 초소성 성형 이 예상된다. 또한, Kumar 에 의해 제안된 plastic instability model[7]을 적용해 보았으며, 그 식은 다음과 같이 ξ로 표현 할 수 있다.

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

식 (4)에서 ξ 값이 음수가 되면 소성 성형은 불안정한 상태가 되어 크랙이 생성되거나, 전파 혹은 취성 파괴 등의 결함 생성 여부를 예측할 수 있다. Fig. 6(b)는 위 식을 통해 얻은 지도로서 공정 지도와 같은 방법으로 ξ 의 값이 같은 부분을 연결하여 작성한 것이다. Fig. 6(a)에서 η 값이 0.8 이상인 high power dissipation efficiency 영역과 ξ 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 크랙이나 파괴없이 변형이 가능한 최적의 성형 공정 조건으로 간주될 수 있다.

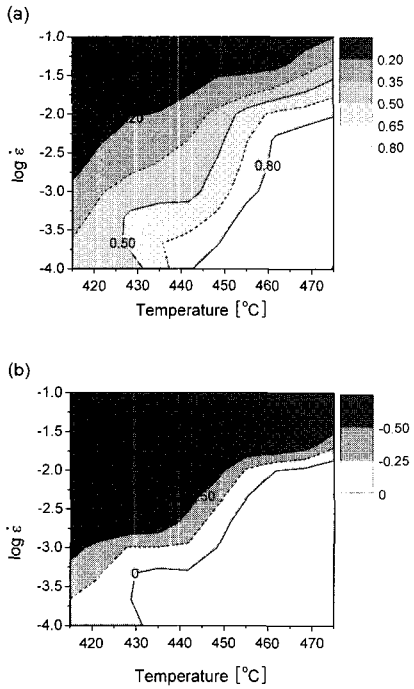

Fig. 6 (a) Power dissipation map and plastic instability map for the Zr-based BMG alloy

4. 결 론

Suction casting로 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°C의 과냉 액상 영역에서 불균일 변형, non-Newtonian및 Newtonian 점성 유동의 세 변형거동이 나타났으며, Newtonian점성 유동에서는 변형률 속도 민감도가 1에 가까워 초소성이 가능한 것으로 판단되었다. 고온 성형성은 공정 지도를 통해서 예측될 수 있었는데 본 연구에 이용된 비정질 시편의 경우 power dissipation efficiency가 80% 이상이며, plastic instability가 0보다 큰 영역에서 초소성을 이용한 소성 가공이 가능한 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 프로그램과 한국학술진흥재단(KRF-2006-214-D00204), 그리고 독일과학재단(Grant EC 111/15)의 지원 하에 이루어졌습니다. 포항 방사광 가속기에서의 실험은 과학기술처와 포항공대의 지원을 받았으며, DSC 실험은 한국기초과학지원연구원을 통해 이뤄졌고 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

[1] F. Spaepen, 2006, Homogeneous flow of metallic glasses: A free volume perspective, Scripta Mater., vol. 54, pp. 363~367.

[2] F. Spaepen, 1977, A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses, Acta Metall., vol. 25, pp. 407~415.

[3] K. S. Lee, Y. W. Chang, 2005, Deformation behavior of Zr-based bulk metallic glass in and undercooled liquid state under compressive loading, Metal. Mater. Int., vol. 11, pp. 53~57.

[4] K. S. Lee, H.-J. Jun, Y. W. Chang, 2007, Flow characteristics and formability of a bulk metallic glass with a wide under cooled liquid region, Mater. Sci. Eng. A, vol. 449-451, pp. 941～944.

[5] Y. V. R. K. Prasad, H. L. Gegel, S. M. Doraivelu, J. C. Malas, J. T. Morgan, L. A. Lark, D. R. Baker, 1984, Modeling of dynamic material behavior in hot deformation-Forging of Ti-6242, Metall. Trans. A, vol. 15A, pp. 1883~1892.

[6] K. S. Lee, Y. W. Chang, 2005, Extrusion formability and deformation behavior of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass in and undercooled liquid state after rapid heating, Mater. Sci. Eng. A, vol. 399, pp. 238~243.

[7] A. K. S. Kumar, 1987, M. S. Thesis, Indian Institute of Science, Bangalore, India.