

# Zr 계 벌크 비정질 합금의 변형 모드와 압출 특성의 상관 관계에 관한 연구

이광석 · 장영원

## A Study on the Relationship between Deformation Mode and Extrusion Properties for Zr-based Bulk Metallic Glass

K. S. Lee and Y. W. Chang

### Abstract

In this present study, an attempt was made to determine the deformation mode of the Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic glass by compression test over a wide range of temperatures and strain rates. From the results, empirical deformation map could be constructed including the boundaries of different deformation modes. Considering power dissipation map and instability map developed on the basis of the Dynamic Materials Model (DMM), the processing map for extrusion could also be constructed. In addition, the macroscopic formability of this BMG alloy has also been examined through the extrusion in laboratory scale within undercooled liquid state. From the results of macroscopic extrusion formability, both deformation map and processing map present good criteria to determine optimal forming conditions.

**Key Words :** Bulk Metallic Glass, Deformation Map, Processing Map, Extrusion

### 1. 서 론

벌크 비정질 합금의 최근 응용 경향은 그 기계적 특성을 더욱 우수하게 확보하는 방향에 집중되어 있다. Zr 계 벌크 비정질 합금의 경우 높은 인장 강도 및 인성과 더불어 우수한 열적 안정성 및 주조 특성을 이용하여 고부가가치 산업에 응용되고 있는데, 완제품 생산을 위한 방법 중 하나로 near-net shape 로의 주조 후 필요에 따라 절삭 및 연마를 하는 일련의 공정이 제시되고 있다. 따라서 제조 공정에서의 비용 절감을 고려하면 소성 가공을 위한 성형 조건을 도출하는 것이 효과적이고, 또한 성형 공정을 통해 얻어지는 제품은 일반적인 절삭 가공을 거치는 제품에 비해 경계선을 따르는 유동에 의해 기계적 특성 또한 향

상될 수 있다는 장점을 갖는다<sup>(1)</sup>. 일반적으로 대부분의 비정질 금속은 과냉 액상 영역으로 온도가 증가하면서 상당한 비탄성 변형을 포함하는 균일 변형을 따르게 되어 이 영역에서의 우수한 점성 유동 특성을 이용하여 높은 변형 속도로도 소성 변형이 가능하다<sup>(2),(3)</sup>. 즉 비정질 합금의 변형 모드는 온도 의존성을 갖는 특성이 있으며, 온도의 증가에 따라 불균일 변형에서 균일 변형으로, 혹은 non-Newtonian 유동에서 뉴턴 점성 유동으로 변화하는 경향을 보이는 것으로 정리할 수 있다<sup>(4)</sup>. 또한 특정 조건에서 우수한 점성 유동 특성을 바탕으로 벌크 비정질 합금의 경우에도 수백 % 이상의 연신율을 갖는 초소성 특성이 보고되고 있으며 그 결과를 바탕으로 초소성 성형 조건의 도출이 가능하다<sup>(5)~(7)</sup>.

따라서 본 연구에서는 다양한 분야에서 많은 연구가 진행되고 있는  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  (Vitreloy 1) 별크 비정질 합금의 변형 거동 및 기계적 특성에 온도 및 변형률 속도가 미치는 영향을 일련의 압축 시험을 통하여 확인하고, 이를 바탕으로 실험실적인 변형 지도를 작성하여 고온 변형 모드 변화의 경계를 확립하고자 하였다. 또한 과냉 액상 영역에서 압축 실험을 수행하여 과위 분산 효율과 변형 불안정성을 고려한 성형성 예측의 타당성 여부를 확인하였다.

## 2. 실험 방법

Caltech 의 W.L. Johnson group에서 최초로 개발된 화학조성  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  (Vitreloy 1)인 비정질 단상 모재는 미국의 Liquidmetal Technologies Co.에서 제조한 두께 3 mm, 폭과 너비가 8 mm ~ 11 mm 가량인 판재 형태의 시편으로 얻어졌으며, 방전 가공 후 습식 연마를 통해 단면 적이 3 mm × 3 mm, 높이가 6 mm 인 직육면체 형상의 압축 시편을 얻어냈고, screw-driven 타입의 Instron (model No. 1361)형 시험기를 이용하여,  $3 \times 10^{-5}$  /s ~  $10^0$  /s의 준정적 변형 조건 범위에 해당하는 초기 변형률 속도 및 355 °C ~ 460 °C의 온도 범위에서 15 °C 간격으로 단축 압축 시험을 행하였다. 또한 370 °C ~ 430 °C의 온도 및 0.108 mm/min ~ 108 mm/min의 punch 속도로 최종 직경 1.5 mm를 갖는 압출 실험을 행하였는데, 구체적인 실험 개략도는 그림 1과 같다.

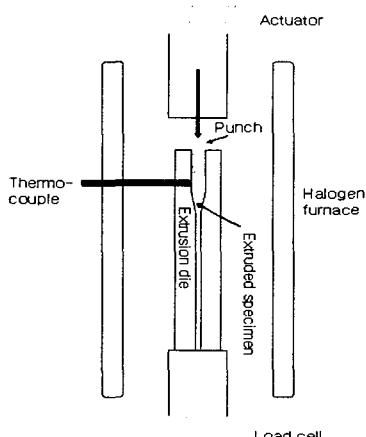


Fig. 1. Schematics of the laboratory scale extrusion apparatus.

기준에 보고된 판재 성형 실험의 경우<sup>(8)</sup>, 높이가 대략 80 mm × 100 mm, 두께가 0.75 mm 전후인 비교적 큰 시편을 이용해야 하므로, 시편 전체의 온도를 거의 균일하게 유지할 수 있는 저항로를 이용하였으나, 유리 천이 온도 이상의 온도에서 실험 수행 온도까지 도달하는데 장시간이 소요되어 시험 온도가 높아지면서 구조 완화에 의한 취성 증가 요소가 존재하는 단점이 있다. 이를 보완하여 고온에서의 긴 노출 시간의 영향을 최소화하기 위해 급속 가열이 가능한 할로겐 히터를 실험실적으로 제작하여 시험기에 부착하였다.

## 3. 실험 결과

그림 2는 일련의 압축 시험을 통해 얻어진 정상 상태의 유동 응력(steady-state flow stress,  $\sigma_f$ )의 초기 변형률 속도에 따른 변화를 log-log  $\sigma_f$  plot 으로 보인 그래프로, 거의 대부분의 온도에서 유동 응력이 거의 변하지 않는 높은 초기 변형률 속도 영역과 유동 응력이 급격하게 변하는 낮은 초기 변형률 속도 영역을 확연하게 구분할 수 있다. 이와 같이 서로 다른 변형 모드를 의미하는 유동 응력의 변화 추이를 transition state 이론과 단축 응력에서의 점성도식을 각각 적용하여 해석하면, 그림 3의 실선과 같은 fitting 곡선을 얻을 수 있고, 실제 실험 결과와 매우 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. 그림 4는 온도 - 변형률 속도 변화에 따른 본 합금계의 실험적 변형 지도로, 실선은 Newtonian 점성 유동과 non-Newtonian 유동의 경계이고, dash 선은 균일 변형과 취성 파괴를 의미하는 불균일 변형의 경계이다.

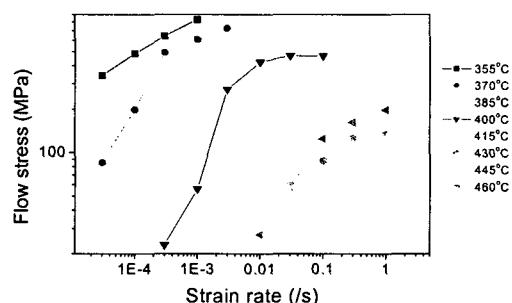


Fig. 2. The change of flow stress at various test temperature as a function of initial strain rate.

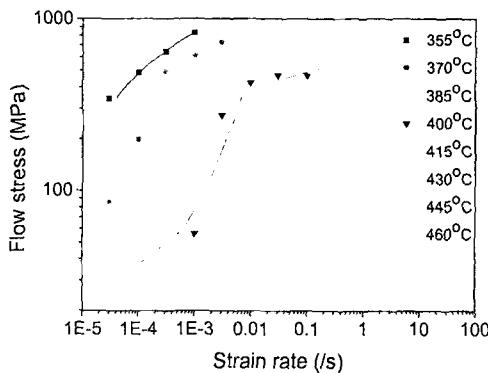


Fig. 3. Strain rate - flow stress relationship of this alloy including two fitting curves.

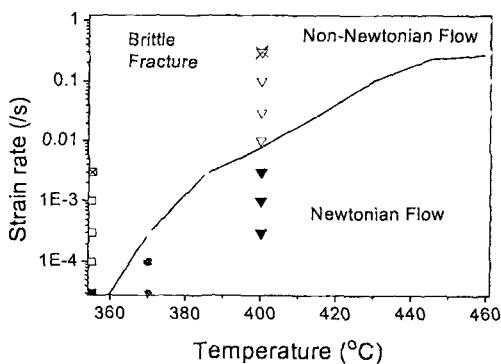


Fig. 4. Empirical deformation map for Vitreloy 1.

압출 시험 이후 거시적인 성형성 평가는 최대 punch 이동 거리까지 크랙이나 파단 없이 압출이 진행되는 경우, 압출이 다소 진행되다가 도중에 멈춰버린 경우, 압출 시작 직후나 압출 초기에 취성 파괴가 일어난 경우로 구분하였다. 실험 결과를 정리하면 표 1 과 같고, 각기 다른 압출 성형 거동을 겪은 시편들의 사진은 그림 5 와 같다.

punch speed (mm/min.)	0.108	0.36	1.08	3.6	10.8	108
370 (°C)	△	×	×	-	-	-
400 (°C)	○	○	○	△	△	×
430 (°C)	×	△	○	○	△	×

○: Fully extruded △: Partially extruded × : Total rupture

Table 1 Different macroscopic extrusion behavior.

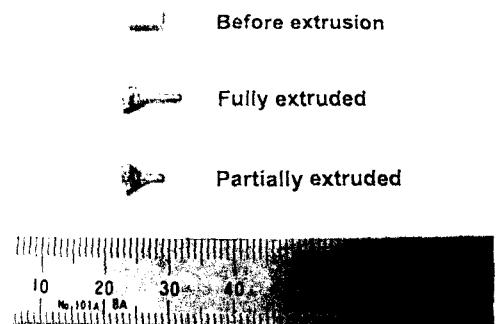


Fig. 5. Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>22.5</sub> BMG alloys before and after extruded at 430 °C under the punch speeds of 3.6 mm/min and 0.36 mm/min.

#### 4. 고찰

그림 6 및 그림 7 은 각각 압출 실험 조건에 대한 파워 분산 효율 지도 및 변형 불안정 지도로, 기존에 보고된 판재 성형 실험 결과<sup>(8)</sup>와 비교해 보면 파워 분산 효율이 0.8 이상으로 매우 높은 영역은 두 경우 모두 400 °C 근방에 존재하나, 판재 성형에 비해 압출 실험의 경우 높은 변형률 속도 영역으로 다소 이동하였는데, 이는 성형 실험이 시작될 때까지 구조 완화의 진행 정도가 느린 압출 실험 조건이 판재 성형 조건에 비해 비교적 높은 변형률 속도에서도 점성 유동 특성을 잘 발휘하는 현상을 반영한다. 또한 변형이 진행되면서 고온 및 높은 변형률 속도 조건에서는 소성 불안정성이 증가하는 현상을 보인다.

일반적으로 분산 보정 용량 J 항이 클수록 열간 가공 효율이 증가하게 되는 것으로 알려져 있는데, 비정질 재료에서는 물질 유동이나 응력 유기 구조 완화 등이 주요 인자로 기여한다고 알려져 있다. 그런데 점성 유동 특성으로부터 기인하는 물질 유동은 우수한 성형성 확보의 기본인 반면, 응력 유기 구조 완화는 비정질 합금의 취성을 증가시키므로 둘 중 하나만 주요 인자로 작용할 것으로 판단된다. 즉 응력 유기 구조 완화가 주요 인자로 작용한다면, 파워 분산 효율이 높은 영역에서 점성 유동 특성이 잘 발휘되지 못하고 우수한 성형성을 보이지 못할 것이고, 물질 유동이 주요 인자로 작용한다면 파워 분산 효율이 높은 영역에서 점성 유동에 의해 우수한 성형성을 보일

것이다. 그림 8은 압출 시험의 파워 분산 효율 지도와 실제 성형 결과를 비교한 것으로, 파워 분산 효율이 0.8 이상인 영역에서 우수한 성형성을 보이고 이로부터 물질 유동이 열간 가공 효율 증가의 주요 인자로 작용하며, 이를 바탕으로 하여 동적 재료 모델을 비정질 재료에 적용하여 성형성을 예측할 수 있다는 결론을 도출할 수 있다. 또한 non-Newtonian 변형파의 경계에 접근한 뉴턴 변형 거동 영역과 0.8 이상의 파워 분산 효율을 보이는 영역이 비교적 잘 일치하였는데, 이로부터 실험실적인 변형 지도를 작성하여 변형 거동의 경계를 확인하는 방법으로도 주어진 온도 및 변형률 속도 조건에서 성형성을 예측할 수 있다고 판단된다.

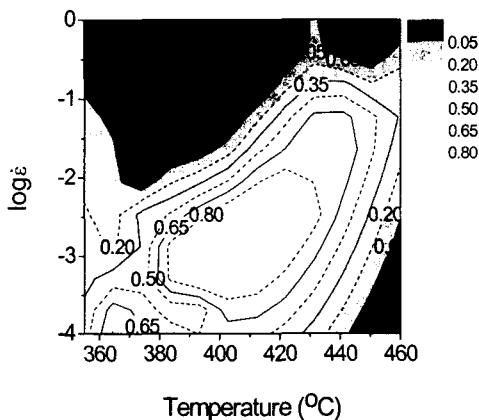


Fig. 6. Power dissipation contour map for extruded  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  BMG alloy at  $\epsilon = 0.3$ . Iso-efficiency contour lines with the numbers represent power dissipation efficiency.

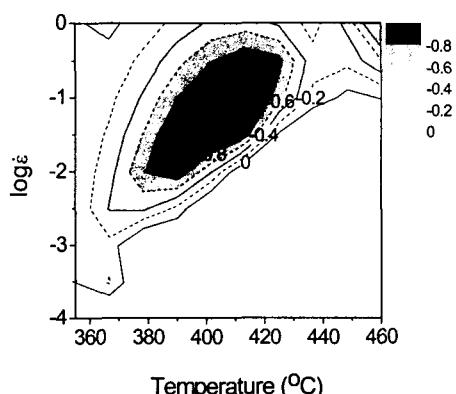


Fig. 7. Instability map at  $\epsilon = 0.3$  shows the variation of  $\xi$  parameter with temperature and strain rate. Flow instability occurs when  $\xi$  is negative.

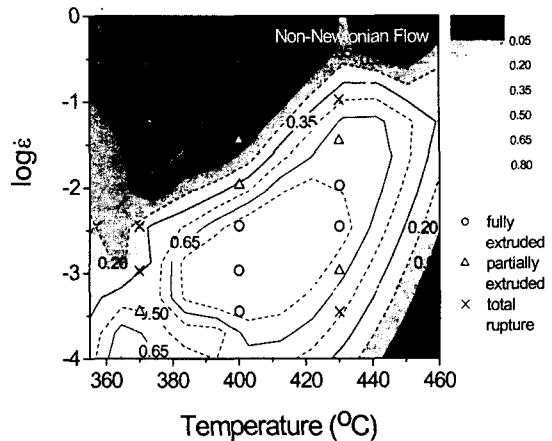


Fig. 8. Macroscopic extrusion formability and empirical deformation map overlapped onto power dissipation map at  $\epsilon = 0.3$ . Dash lines are the boundaries among deformation modes.

## 5. 결 론

Zr 계 벌크 비정질 합금의 3 가지 서로 다른 변형 모드를 시험 변수에 따라 구분하였으며 변형 지도를 작성하였다. 더불어 동적 재료 모델에 기인한 공정 지도를 작성하여 높은 파워 분산 효율을 갖는  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{\epsilon}=3\times 10^{-3}/\text{s}$  근방의 영역을 최적의 성형 조건으로 제시할 수 있으며, 두 지도 모두 타당한 성형성 예측의 기준이 됨을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

- (1) T. G. Byrer, S. L. Semiatin and D. C. Vollmer, "Forging Handbook", Forging Industry Association, ASM, Metals Park, OH, 25 (1985).
- (2) A. Inoue and Y. Saotome, Metals 3, 51 (1993).
- (3) A. Inoue, Y. Kawamura, T. Shibata and K. Sasamori, Mater. Trans. JIM 37, 1337 (1996).
- (4) F. Spaepen, Acta Metall. 25, 407 (1977).
- (5) K. S. Lee, T. K. Ha, S. Ahn and Y. W. Chang, J. of Non-cryst. Solids 317, 193 (2003).
- (6) Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue and T. Masumoto, Acta Mater. 46, 253 (1998).
- (7) H. Somekawa, A. Inoue and K. Higashi, Scripta Mater. 50, 1395 (2004).
- (8) K. S. Lee, W. Bang, T. K. Ha, S. Ahn and Y. W. Chang, J. of Metastable and Nanocrystalline Mater. 15-16, 155 (2003).