

## 과냉각 액체 영역에서의 변형거동을 이용한 벌크 비정질 합금의 미세성형 기술 개발

홍경태\* · 옥명렬\*\* · 서진유\*\*

### Micro Forming of Bulk Metallic Glass using the Deformation Behavior in the Supercooled Liquid Region

K. T. Hong\*, M.-R. Ok\*\* and J.Y. Suh\*\*

#### Abstract

Recently, various bulk metallic glasses (BMG's) having good mechanical and chemical properties were developed. BMG's can easily be deformed in the supercooled liquid region, via viscous flow mechanism. In our previous work, we evaluated the deformation behavior and some other basic properties of  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  alloy. In this study, we investigated the micro forming of  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  alloy. The process condition was chosen based on the viscosity data from TMA, and superalloy and Si wafer with micro patterns on the surface were used as forming die. The alloy showed good replication of the patterns. However, some stripe patterns, resembling scratches, appeared on the deformed alloy surface. These scratches can be reduced or eliminated by polishing before forming.

**Key Words** : bulk metallic glass (BMG), micro forming, viscous flow, Si die,  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  alloy,

#### 1. 서론

최근의 부단한 연구들을 통하여 비정질 형성능이 우수한 여러 가지 벌크 비정질 합금들이 개발되고 있다. 벌크 비정질 합금은 비강도가 우수하고 탄성 한계가 큰<sup>(1)</sup> 특성을 지닌다. 또한, 내식성이 매우 우수<sup>(2)</sup>한 것을 비롯하여 여러 가지 우수한 물성을 지녀 차세대 구조용 금속소재로 주목 받고 있다. 벌크 비정질 합금은 유리전이온도( $T_g$ )가 결정화온도( $T_x$ )보다 낮아 비정질 구조에서 결정구조로의 전이가 일어나지 않은 과냉각 액체를 관찰할 수 있으며, 과냉각액체영역에서는 점성 유동이 일어나므로, 유리전이온도 부근에서 작은 하중으로도 정밀한 미세

가공이 가능할 것으로 기대된다<sup>(3-4)</sup>. 따라서 벌크 비정질 재료의 미세 성형조건을 확립하기 위해서는 벌크 비정질 재료의 유리전이온도 부근에서의 기계적 물성 및 변형 특성을 알아야 한다. 본 연구에서는 성형성 조건인 성형 온도, 성형 시간, 성형 하중을 분석하기 위하여 열분석기를 이용하여 기초 실험을 수행하여 유리전이온도 부근에서의 벌크 비정질 합금의 변형거동을 이해하고자 하였고, 벌크 비정질 합금을 이용하여 미세패턴을 재현해내는 성형 실험을 실시하여 실제 성형 공정에 큰 영향을 미치는 인자들을 분석하고자 하였다.

#### 2. 실험방법

기존에 개발된 여러 벌크 비정질 합금 중에서 비정질 형성능이 가장 우수한 합금 중 하

\* 한국과학기술연구원 재료연구부 (발표자)

\*\* 한국과학기술연구원 재료연구부

나인  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  합금의 유리전이 온도 부근에서의 유리전이거동 및 변형 거동을 이해하기 위하여 DSC (Differential Scanning Calorimeter) 측정과 TMA (Thermo Mechanical Analyzer) 측정을 하였다. 또한, superalloy 와 Si 기관을 die 로써 활용하여 열간가공모사시험기(Thermecmascor-Z, Fuji Elec. Inc)에서 미세성형을 실시하였다. 성형은 500gf 의 dead weight 에 의하여 이루어졌으며, 성형 온도 및 표면 연마 조건을 달리 하면서 그에 따른 영향을 분석하였다. 성형 시 발생하는 문제점을 분석하기 위하여 주사전자현미경을 이용한 표면관찰을 실시 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 합금의 변형 거동

그림 1(a)는 TMA 승온속도를 변화시키면서 측정한  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  벌크 비정질 시편의 길이변화를 보여준다.  $3 \times 3 \times 5$  mm 모양의 시편을 높이 방향에 대해 200mN 의 일정한 하중으로 가압하면서 5, 10, 20°C/min 의 일정한 승온속도로 가열하였다. 벌크 비정질합금이 유리전이 온도 부근에서 미소 하중에 의해 압축변형되는 것을 알 수 있는데, 승온속도가 빠를수록 변형량이 더 커졌다. 압축변형이 시작되는 온도는 359, 370 그리고 382°C로 승온속도와 함께 증가하였다. 최소 점성도 온도는 승온속도가 증가함에 따라 420, 438 그리고 456 °C로 증가한다. 승온속도 5 와 10°C/min 의 경우에는 최소 점성도 온도에서 10°C 정도 높은 지점에 점성도가 순간적으로 감소하는 불연속점이 존재한다(화살표 부분). 승온속도 20°C/min 의 경우에는 열방출이 감지되었다. 결정화에 의한 열방출인 것으로 보이며, 빠른 승온속도에 따른 잠열의 순간적인 방출 때문인 것으로 생각한다. 빠른 속도로 가열할수록 압축변형량이 커지는 것은 점성유동 영역이 고온까지 넓어지기 때문이다. 이는 고온에서의 유지시간이 길어질수록 과냉각 액체 상태의 미세구조 변화에 이은 결정화가 촉진되기 때문이다. 그림 1(b)는 식 (1)에 의해 계산한 점성도 (Viscosity)를 나타낸다.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}} \quad (1)$$

벌크 비정질 합금의 과냉각액체영역에서의 점성도는 온도에 따라 매우 급격하게 변하는 양상을 보이므로, 성형 조건을 선정하거나 실제 성형 시 온도를 제어하는 데에 세심한 주의가 필요하다는 것을 알 수 있다.

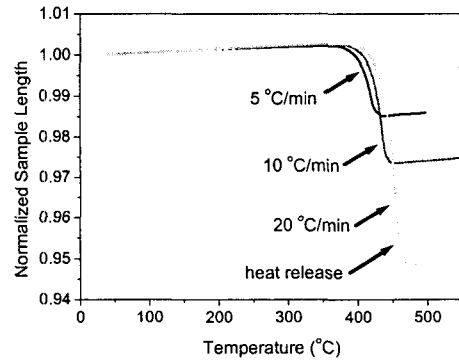


Fig. 1(a) TMA data with different heating rates

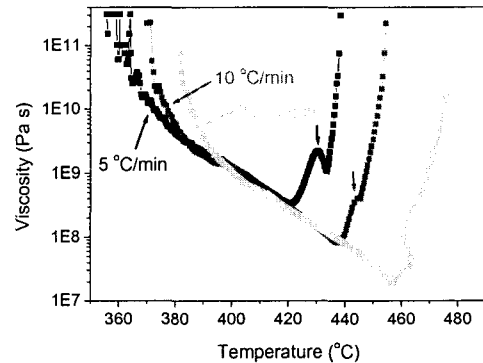


Fig. 1(b) Viscosity curves calculated from fig. 1(a)

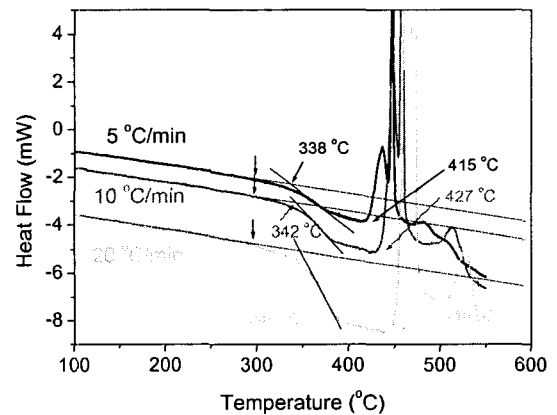


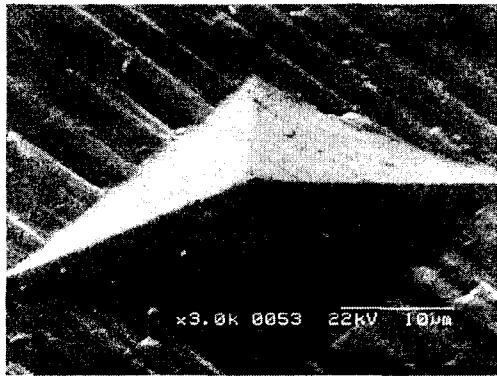
Fig. 2 DSC data with different heating rates

그림 2 에 세 가지 승온속도에 의한 DSC 측정 결과를 나타내었다. 천이가 일어나기 전의 열량곡선과 천이가 진행중일 때의 열량곡선의 점선의

교점으로 유리 천이온도를 정의하면 승온속도가 커짐에 따라 338, 342 그리고 346°C의 유리천이 온도를 갖는다. 승온속도에 따라 유리천이 온도가 거의 변하지 않거나 아주 미소하게 변화하는 것을 알 수 있다. 그러나 결정화는 각각 415, 427 그리고 440°C에서 발생하여 앞의 TMA 실험에서와 같이 승온속도의 영향을 크게 받는 것을 알 수 있다.

### 3.2 미세성형시험

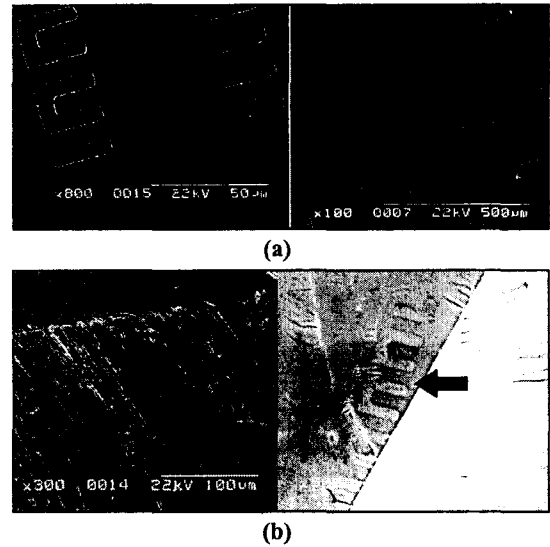
과냉각액체영역의 점성도는 온도에 따라 매우 급격히 변하므로, TMA 데이터를 성형 장비에서 활용하기 위해서는 성형 장비의 온도에 대한 정밀한 보정이 필요하다. TMA 실험 결과 비정질 합금의 성형 하중이 작은 것을 알 수 있으므로 하중을 별도로 인가하지 않고 장비자체 지그의 자중(自重, 500gf 의 dead weight)에 의한 성형을 실시하였다.



**Fig. 3 Replication of Vickers pyramid by micro forming of bulk metallic glass**

그림 3 은 superalloy 에 비커스 경도기를 이용하여 V-groove 를 만든 후 벌크 비정질 합금을 이용하여 성형한 것이다. 그림에서 보듯이 피라미드 형상의 모서리부위가 잘 재현되는 것을 볼 수 있으나, 줄무늬 형상이 표면에 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 die 표면의 scratch 가 성형 시 재현된 것이 아닌가 생각된다. 이를 규명하기 위하여 scratch 가 없는 실리콘 기판 위에 기하학적 패턴을 형성한 다음 미세성형을 통한 재현 실험을 실시하였다. 실리콘 기판의 또 다른 장점은 기존에 확립된 반도체 식각 공정을 활용하여 쉽게 제작할 수 있다는 점이나, 취성이 강한 단점이 있으므로 주의하여야 한다. 그림 4 의 (a) 는 실리콘 기판 위의 패턴이며, (b)는 이를 벌크 비정질 합금으로 재현해낸 것이다. 그림에서 보면 수  $\mu\text{m}$ 대의 미세한 패턴도 비교적 잘 재현되며, 성형성이

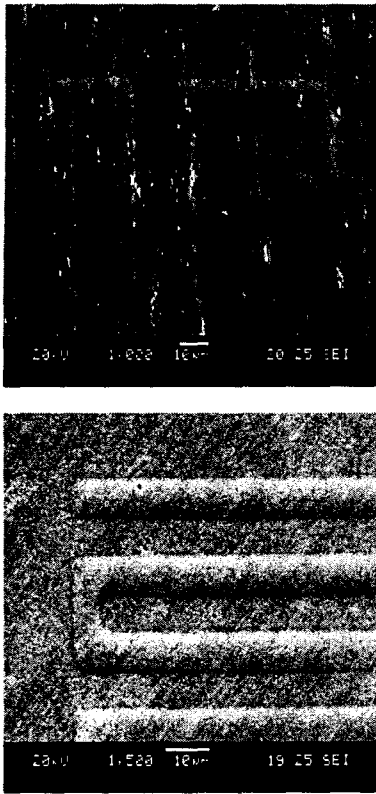
매우 우수한 것으로 평가되나, 표면에는 여전히 scratch 처럼 보이는 줄무늬 결함들이 나타나는 것을 볼 수 있다.



**Fig. 4 (a) Patterns on Si wafer and (b) replication of the patterns by micro forming of bulk metallic glass**

두 실험에 사용한 비정질 시편 모두 다이아몬드 휠 절단기로 절단한 면을 그대로 성형에 사용하였는데, 따라서 이러한 scratch 패턴의 원인이 성형 전 재료의 초기 표면 상태에 따른 결과인지를 분석하기 위하여 2400 번 연마지로 연마하여 성형을 실시하였고, 이를 그림 5 에 나타내었다. 성형조건은 분당 10°C의 승온속도로 460°C까지 승온 후 380°C까지 분당 20°C의 속도로 서냉한 후 헬륨가스분사에 의하여 급랭시켰다. 그림에서 보듯이 표면의 scratch 형 결함은 2400 번 연마에 의해서도 거의 나타나지 않는 것을 볼 수 있으며, 따라서 성형 전 비정질 재료의 표면을 잘 연마하는 것이 성공적인 미세성형 공정의 필수조건이라 생각된다. 비정질 합금의 경우 탄성한도가 매우 높은 특성을 갖기 때문에 기계적 연마에 어려움이 따르며, 따라서 초미세 패턴의 성형 등과 같은 경우에는 전해연마를 통하여 성형 전 표면처리를 수행하여야만 만족스러운 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

비정질 합금의 성형조건으로 과냉각액체영역을 제시하는 경우가 많고, 이에 따라 유리천이 온도와 결정화 온도 사이의 구간이 넓으면 점성유동 성형이 상대적으로 용이한 것으로 논의되어 왔지만, 반드시 그러한 것은 아니다.



(a)  
(b)

**Fig. 5 Formed surface using (a) as-cut and (b) polished (by #2400 emery paper) surfaces**

실제로는 과냉각액체구간에서 온도에 따라 점성이 크게 변하며 최적성형구간의 온도 폭은 대략 20℃ 이내이다. 그러나, 열간가공모사시험기에서의 최적 성형 온도를 조사한 결과, TMA 실험에서는 438℃에서 최저 점성도를 나타낸 것과는 달리 460℃에서 가장 성형이 잘되는 것으로 조사되는 등 장비 각각의 오차범위가 최적성형온도 폭과 비슷하다. 따라서 성형 시 시편의 온도분포를 최대한 균일하게 하고, 성형 장비 고유의 온도를 정확히 보정해주지 않으면 정밀한 성형이 불가능하다는 점을 유의하여야 한다.

#### 4. 결론

비정질 형성능이 우수한 대표적인 합금인  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  합금을 이용하여 과냉각액체 영역에서의 변형 거동을 분석하였고, 실제 미세 성형에 이를 응용하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 과냉각 액체영역에서의 변형거동을 분석한 결과 승온속도가 빠를수록 점성유동변형이 시작하는 온도는 상승하였으며, 최소점성도를 나타내는 온도 또한 상승하는 경향을 나타내었다.

(2) 벌크 비정질 금속의 과냉각 액체영역에서의 점성도는 온도에 따라 급격하게 변화하며, 따라서 성형공정의 온도를 정밀하게 제어하는 것이 필요하다.

(3) 미세성형을 실시한 결과, 표면에 scratch 형상의 결함이 관찰되었으나, 이는 시편의 성형 전 연마상태와 관련이 있는 것으로서 성형 전 표면 연마를 통하여 해결할 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 21C 프론티어 연구개발 사업 차세대 소재성형 기술개발 사업단의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- (1) W.L. Johnson, 2002, "Bulk amorphous metal : An emerging engineering material", JOM, Vol. 54, pp40~43
- (2) S. J. Pang, T. Zhang, K. Asami, and A. Inoue, 2002, "Bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys with high corrosion resistance", Corrosion Sci., Vol. 44, pp1847~1856
- (3) Y. Saotome, T. Hatori, T. Zhang and A. Inoue, 2001, " Superplastic micro/nano-formability of La60Al20Ni10Co5Cu5 amorphous alloy in supercooled liquid state", Materials Science and Engineering, Vol. A304-306, pp716~720
- (4) D.H. Bae, H.K. Lim, S.H. Kim, D.H. Kim and W.T. Kim, 2002, "Mechanical behavior of a bulk Cu-Ti-Zr-Ni-Si-Sn metallic glass forming nano-crystal aggregate bands during deformation in the supercooled liquid region", Acta Materialia, Vol. 50, pp1749~1759