한국소성가공학회 2004 년도 추계학술대회 논문집 pp.44~47

Zr 계 벌크 비정질 합금의 미세성형 및 평가기술 개발

옥명렬* · 서진유* · 정성재* · 홍경태* · 지영수**

Development of nano/micro forming and evaluation technology of Zr-base bulk metallic glass

M.-R. Ok, J. Y. Suh, S. J. Chung, K. T. Hong and Y. S. Ji

Abstract

Although bulk metallic glasses have many outstanding aspects in their chemical, mechanical or functional properties, some critical problems still hinder their wide application. The most important one is the brittle nature of them, which is the serious problem to structural application. So, to use viscous flow is now the only competent way to form bulk metallic glass. In this study, we investigated the basic nature of viscous flow of Zr-base bulk metallic glass, vitrelloy 1, in terms of process variables. The results were used to design the thermo-mechanical process composed of heating, holding, pressing, and cooling, which have unique influence on the glass transition and crystallization behavior. We adopted small load scale and dies with nano/micro patterns on them. The results were evaluated using several analytical methods.

Key Words : Bulk Metallic Glass, Heating Rate, Glass Transition, Crystallization, Nano/micro Forming.

1. 서 론

벌크 비정질 합금은 재료학적인 측면에서 매우 독특한 물리, 화학적 특성을 지니고 있으며[1] 학문적인 측면에서 뿐만 아니라 그 실용화를 위해서도 많은 연구가 진행되고 있다. 벌크 비정질 합금의 치명적인 약점은 취성이며, 상온에서는 탄성한도가 크고 소성 변형은 거의 일어나지 않는다. 이에 따라 벌크비정질 합금의 성형은 과냉각액상영역에서의 점성 유동을 이용한 유동성형이 가장 중요한 방법으로 제시되고 있고, 매우 작은 성형 압력으로도 정밀한 미세가공이 가능할 것으로 기대 된다.[2-3]

벌크 비정질 합금의 과냉각 액상영역에서의 점성 유동성형 공정 설계에 있어서 가장 중요한 요소는 비정질 상의 열적 안정성이다.

일반적인 thermo-mechanical 공정은 재료의 가열에 의한 승온 및 최고온도에서의 유지, 냉각 등이 복합적으로 이루어지며, 이러한 각 단계들 중 필요한 단계에서는 성형 압력이 가해진다. 따라서, 벌크비정질 합금의 유동성형에 대한 공정 설계를 위해서는 승온속도, 유지시간, 성형 압력과 같은 공정 변수들에 의하여 비정질 구조에 어떤 변화가 발생하는 지에 대하여 면밀히 조사할 필요가 있다. 특히, 벌크 비정질 합금의 경우에는 경우에 따라 열처리 이력 및 압력을 조절하여 나노결정립구조를 얻고자 하는 경우도 있지만[4], 본 연구에서는 비정질 상태에서 갖는 우수한 특성을 유지한 채로 원하는 형상으로 성형하는 데에 초점을 맞추어 연구를 진행하고자 하며, 따라서 결정화가 성형 공정 중에 일어나지 않도록 하는 조건을 제시하는 것을 목표로 논의를 전개해 나가도록 하겠다.

본 연구에서는 먼저 공정 변수인 승온 속도, 유

* 한국과학기술연구원 재료연구부
** 한양대학교 신소재공학부

지시간 및 압력에 따른 유리천이와 결정화 거동의 차이를 분석하고 이를 이용하여 미세성형을 실시 하였다. 저하중에서 정밀 성형이 가능한 벌크 비정질 합금의 특성과 열적 안정성의 문제를 고려할 때 가장 적용가능성이 높은 분야이기 때문이다. Saotome 등[5-6]은 벌크 비정질 합금의 미세성형에 대한 응용연구를 발표해오고 있으며, 향후 이 분야에 대한 관심은 더욱 더 고조될 것으로 판단된다. 대상 합금으로는 vitrelloy 1 ($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$)을 선정하였다. 그 이유는 현재까지 개발된 벌크비정질 합금 중에서 강도와 인성, 비정질 형성능 등에서 가장 뛰어난 합금 중의 하나로서 그 중요성이 높고, 임계 냉각속도가 1K/s[7]로 열적 안정성이 뛰어나기 때문에 연구에 있어서 이점이 있기 때문이다.

2. 실험방법

유리천이온도 부근에서의 유리천이거동 및 결정화 거동을 분석하기 위하여 DSC (Differential Scanning Calorimeter) 측정을 실시하였다. 승온 속도는 분당 5℃, 10℃ 및 20℃로 설정하여 승온속도에 따른 영향을 분석하였다. 한편, 과냉각 액체 영역에서의 변형 거동을 이해하기 위하여 TMA (Thermo Mechanical Analyzer) 측정을 하였다. TMA 분석에 있어서도 승온 속도와 하중의 영향을 분석하기 위하여 승온 속도는 5, 10, 20℃/min, 하중은 각각 50, 200, 400mN으로 각각 변화시켜 측정하였다. 미세성형 시험은 압축 시험을 응용하여 실시하였는데, 압축시편을 개조하여 지그로서 사용하고, 그 사이에 비정질 합금과 금형을 넣은 후 열간가공모사시험기(Thermecmas-tor-Z, Fuji Elec. Inc)를 이용하여 미세성형을 실시하였다.[8] 지그 표면에 비커스압흔을 형성한 것과, 실리콘 웨이퍼 위에 여러 형태의 기하학적 형상을 식각하여 금형으로 사용하였다. 지그의 가열에는 유도가열 방식을 사용하며, 온도의 제어는 시편 표면에 용접한 열전대를 통하여 이루어진다. 따라서, 시편은 지그에 의하여 간접가열되며, 시편의 실제온도는 지그 표면에 제어용으로 용접된 열전대에서 읽은 값보다는 낮을 것으로 예상되나, 정확한 값은 측정할 수 없었다. 성형 압력은 압축시험용 지그의 자중(自重: dead weight of 570gf)을 이용하였는데, 성형 시의 초기 압력으로 환산하면 1.2MPa에 해당한다. 또한, 표면 연마 조건을 달리하여, 각각 그에 따른 영향을 분석하였다.

3. 실험결과

Vitrelloy 1 벌크 비정질 합금의 유리천이 및 결정화 거동을 분석하기 위하여 DSC 측정을 실시한 결과, 승온 속도가 커짐에 따라 338, 342 그리고 346℃의 유리천이 온도가 얻어져 승온속도에 따라 유리천이 온도가 미소하게 변화하는 것을 알 수 있다. 그러나 결정화는 각각 415, 427 그리고 440℃에서 발생하여 승온 속도의 영향을 크게 받는 것을 알 수 있다.

그림 1-(a)는 TMA 승온속도를 변화시키면서 측정한 시편의 점성도변화를 보여준다.

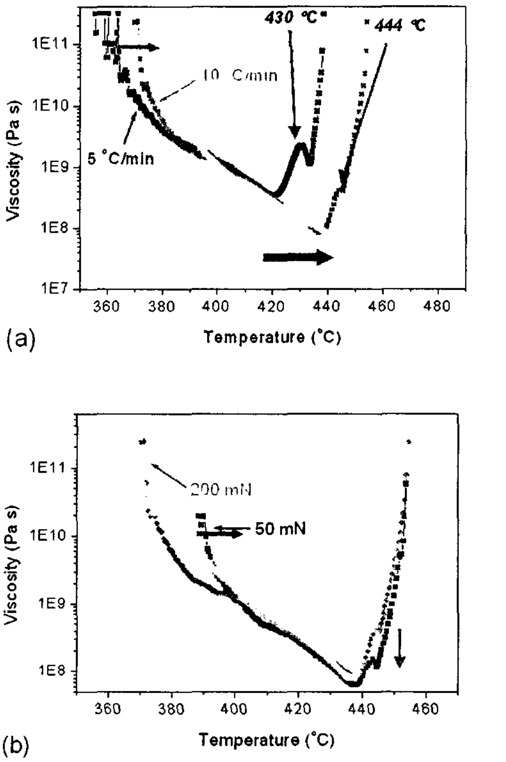


Fig. 1 Variation of viscosity of Vitreloy 1 with temperature: effect of (a) heating rate and (b) applied load.

그림 1-(b)는 10K/min의 승온 속도에서 50mN, 200mN, 및 400mN의 하중을 각각 인가한 결과이다. 일정 하중 하에서 최소 점성도 온도는 승온속도가 증가함에 따라 420, 438 그리고 456 ℃로

증가한다. 하중의 증가에 따른 점성도의 변화를 보면 하중의 증가에 따라 점성 유동이 더 낮은 온도에서 시작되는 것을 알 수 있으며, 이는 정성적으로도 충분히 예상할 수 있는 결과이다. 최소 점성도 온도는 하중의 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 많은 문헌들이 정수압 하에서의 결정화 거동을 다루어 왔는데, 압력이 증가하면 결정화에 필요한 원자 이동 일(work)이 감소하고 그 결과 결정화가 촉진되는 효과, 압력이 수 GPa 정도로 너무 높아지면 오히려 원자 확산이 억제되어 결정화가 억제되는 효과, 그리고 압력에 의한 자유에너지의 변화에 따라 결정상의 석출 순서와 최종 분율이 변화하는 효과 등 크게 세가지 효과로 정리할 수 있다.[9] 결국, TMA 실험에 사용된 압력 범위에서는 결정화 온도의 변화가 나타날 만큼의 두드러진 영향은 나타나지 않는 것으로 생각된다.

그림 1의 점성도 곡선에서 미세 성형의 관점에서 중요한 결과로서 점성도가 온도에 따라 매우 급격하게 변한다는 사실을 들 수 있다. 이것이 의미하는 바는 대략 20℃ 정도의 온도 변화에 수반하는 점성도의 변화는 거의 한 차수 정도의 변화에 해당한다는 점이다. 따라서, 성형용 장비를 설계하거나 운용할 때 이를 고려하지 않으면 비정질 합금의 위치별 온도 불균일성에 의한 불균일 변형이 일어나게 되어 신뢰성 있는 성형 공정을 구축할 수가 없게 된다. 이러한 특징을 고려하여 볼 때, 벌크비정질 합금은 크기가 작은 미소시편의 미세성형에 유리할 것으로 사료되며, 적어도 한 방향 치수가 매우 작아 그 방향의 온도구배를 무시할 수 있는 경우(대면적 판상 재료나 선재)에는 나머지 방향의 온도 분포 제어를 정교하게 하여 줄 경우 적용이 가능할 것으로 생각된다.

Table 1 Change of crystallization temperatures with the increment of heating rate. (O: crystallized, X: amorphous)

Max. temp.	420	440	450	460
(heating rate)				
10K/min	X	O	O	O
60K/min	-	X	O	O
300K/min	-	-	-	X

이러한 결과를 바탕으로 미세성형 실험을 실시하였다. 열이력은 TMA 실험의 결과와의 호환성을 위하여 최대 성형온도까지 일정한 승온 속도로 선형적으로 온도가 증가하는 조건에서 실험을 실시하고 XRD를 이용하여 결정화 여부를 검사하였다. 표 1에 그 결과를 나타내었다. 표에서 보듯이, 승온 속도의 증가에 따라서 결정화온도는 고온영역으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 결국, 실제 성형공정에 있어서 승온 속도를 제어하여 결정화 온도를 제어할 수 있으며, 승온 속도는 비정질 합금의 성형공정에 있어서 가장 중요한 공정 변수가 된다.

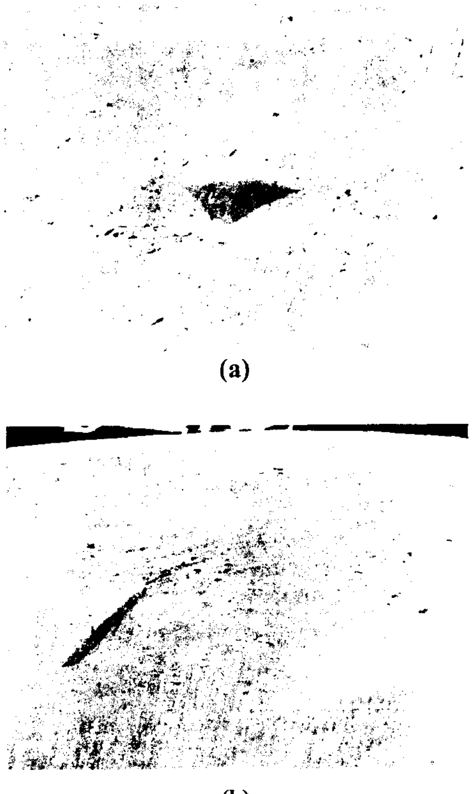
그림 2-(a)는 지그 표면의 비커스 압흔을 성형으로 재현해 낸 것이고, (b)는 압흔이 없는 부분의 표면 모습이다. 금형으로 사용한 지그 표면은 3마이크론의 다이아몬드 suspension으로 연마하였고, 시편은 800번 연마지로 연마한 후 성형을 하였다. 그림에서 보면 시편의 성형 전후의 높이가 1.9mm에서 0.75mm로 크게 변화할 정도로 충분한 유동이 일어났음에도 불구하고 비커스 피라미드 주위에는 여전히 조대한 연마지로 연마한 scratch들이 남아있다. 그러나, 그림2의 (b)를 보면 재미있는 결과를 관찰할 수가 있는데, 직사각형 모양의, scratch가 존재하는 영역과 시편 바깥 테두리 부위의 scratch가 없는 영역으로 확연히 구분이 되는 것을 알 수 있다. 직사각형 모양의, scratch가 존재하는 영역은 성형 전의 연마면이고, 주위의 부분은 시편의 길이방향으로의 압축변형이 일어나면서 폭 방향으로 유동이 일어나 새로이 생성된 면이다. 이는 시편 전체의 거시적인 유동이 충분히 일어남에도 불구하고 금형과 맞닿아 있는 최초 연마면의 경우에는 금형과의 마찰로 인하여 유동에 제약을 받으며, 그 결과 가 scratch의 잔류로 나타나는 것을 알 수 있다. 결국, 금형과 비정질 합금의 마찰은 줄이기가 쉽지 않으므로, 미려한 표면을 얻기 위해서는 성형 전에 미리 경면 연마를 실시하여야 한다. 금형과의 마찰에 의하여 표면부에 유동이 잘 일어나지 않는 문제는 미세성형에 있어서 중대한 제약조건이 될 가능성이 있으므로, 이에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

Vitrelloy 1 벌크 비정질 합금의 공정 변수들에 따른 유리천이 및 결정화 거동의 변화에 대한 연구를 수행하고, 이를 바탕으로 미세성형을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 결정화 거동에는 승온 속도가 큰 영향을 미치며, 승온 속도의 제어를 통하여 결정화를 고온까지 지연시킬 수 있으며, 이는 점성유동 성형 공정의 설계에 있어서 중요한 의미를 지닌다.

(2) 거시적인 점성유동이 충분히 일어나더라도 금형과의 마찰에 의해서 미세성형 면은 충분한 변형이 일어나지 않으며, 이는 표면의 scratch 존재 여부를 이용하여 밝혀낼 수 있었다.



(a)

(b)

Fig. 2 Deformed surface at 450°C with heating rate of 60K/min: (a) replicated vickers pyramid surrounded with scratches and (b) two regions with and without initial scratches.

후 기

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

참 고 문 헌

(1) C. T. Liu, M. F. Chisholm, M. K. Miller, 2002, "Oxygen impurity and microalloying effect in a Zr-based bulk metallic glass alloy", Intermetallics, Vol. 10, pp. 1105～1112.

(2) Y. Saotome, T. Hatori, T. Zhang and A. Inoue, 2001, "Superplastic micro/nano-formability of $La_{60}Al_{20}Ni_{10}Co_5Cu_5$ amorphous alloy in supercooled liquid state" , Materials Science and Engineering, Vol. A304-306, pp. 716～720.

(3) 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, pp. 1749～1759.

(4) J. Zhang, Y. H. Wei, K. Q. Qiu, H. F. Zhang, M. X. Quan, and J. Q. Hu, 2003, "Crystallization kinetics and pressure effect on crystallization of Zr55Al10Ni5Cu30 bulk metallic glass", Materials Science and Engineering, Vol. A357, pp. 386-391.

(5) Y. Saotome and H. Iwazaki, 2001, "Superplastic backward microextrusion of microparts for micro-electro-mechanical systems", Mater. Proc. Tech., Vol. 119, pp. 307~311.

(6) Y. Saotome, K. Roppongi, T. Zhang, and A. Inoue, 2001, "Characteristic behavior of $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ amorphous alloy under rapid heating" Mater. Sci. Eng., A304-306, pp. 743~746.

(7) A. Peker and W. L. Johnson, 1993, "Highly processable metallic glass $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$", Appl Phys Lett., Vol. **63**, p. 2342.

(8) 옥명렬, 서진유, 홍경태, 2004, "과냉각 액체 영역에서의 변형거동을 이용한 벌크 비정질 합금의 미세성형 기술 개발", 한국소성가공학회지, Vol. 13, pp. 9~14.

(9) J. Z. Jiang, J. S. Olsen, L. Gerward, S. Abdali, J. Eckert and N. Schlorke-de Boer, 2000, "Pressure effect on crystallization of metallic glass $Fe_{72}P_{11}C_6Al_5B_4Ga_2$ alloy with wide supercooled liquid region", J. Appl. Phys., Vol. 87, p. 2664.