

벌크비정질합금의 미세성형 : 구성모델과 적용

윤승채* · 백경호* · 김형섭**
(2003년 11월 18일 접수)

Microforming of Bulk Metallic Glasses : Constitutive Modelling and Applications

S. C. Yoon, K. H. Baik and H. S. Kim

Abstract

Microforming can be a good application for bulk metallic glasses. It is important to simulate the deformation behaviour of the bulk metallic glasses in a supercooled liquid region for manufacturing micromachine parts. For these purposes, a correct constitutive model which can reproduce viscosity results is essential for good predicting capability. In this paper, we studied deformation behaviour of the bulk metallic glasses using the finite element method in conjunction with the fictive stress constitutive model which can describe non-Newtonian as well as Newtonian behaviour. A combination of kinetic equation which describes the mechanical response of the bulk metallic glasses at a given temperature and evolution equations for internal variables provide the constitutive equation of the fictive stress model. The internal variables are associated with fictive stress and relation time. The model has a modular structure and can be adjusted to describe a particular type of microforming process. Implementation of the model into the MARC software has shown its versatility and good predictive capability.

Key Words : Bulk Metallic Glasses, Deformation, Constitutive Model, Fictive Stress Model, Finite Element Method, Microforming

1. 서론

오늘날 통합시스템이 점점 더 고집적화 되는 세계적인 추세에 따라 부품의 소형화가 설계자 및 생산자에게 많은 관심의 대상이 되고 있다. 동시에, 사용자들은 일반적으로 사용되는 마크로 시스템보다 동등하거나 더 나은 성능을 나타내는 마이크로 시스템을 요구하고 있다. MEMS(Micro-Electromechanical-Systems)는 이런 추세에 따라 발전하게 된 대표적인 예이다.⁽¹⁾ MEMS 및 미소 소자

에 사용되는 부품들은 보통 에칭, 광리소그라피, 무전해 도금, 전기화학적증착, 미세절삭과 같은 전통적인 기법으로 제조된다. 한편, 마크로 부품의 제조에는 단조와 같은 전통적인 성형공정이, 대량의 부품을 값싸게 생산할 수 있으므로, 널리 사용된다. 성형(microforming)은 소형화된 부품을 성형 공정을 이용하여 제조하는 방법이다. Fig. 1은 미세성형의 일례인, VLSI 회로에서 금속판을 이용하여 공극을 채우는 공정⁽²⁾을 보여준다. 미세부품에서는 기존의 대형부품에 비하여 단위부피 당표

* 충남대학교 금속공학과
교신저자(hskim@cnu.ac.kr)

면적이 넓으므로, 성형공정을 마이크로 영역까지 확장시키기 위해서는 공정에서뿐만 아니라 재료적인 측면에서도 새로운 개념이 요구된다. 미세부품을 위한 재료로서는, 결정립도가 조대한 재료는 작은 모서리 부분으로 성형되기가 어렵고 또한 집합조직이 심할 경우에는 성형의 조절이 더욱 어려워지므로, 이런 문제점이 적은 나노재료와 비정질재료가 중요하게 부각된다.

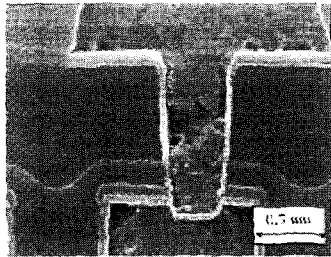


Fig. 1 Cross-sectional micrograph of a filled via after the forcefill process⁽²⁾

벌크 비정질합금(BMG: Bulk Metallic Glass)은 Chen 과 Turnbull⁽³⁾에 의해 처음으로 Pd 계 합금에서 발견된 이후, 우수한 강도, 파괴인성, 내식성으로 인하여 최근 십여년 간 깊은 연구의 주제가 되어 왔다. 최근에는 Inoue 그룹⁽⁴⁾, Johnson 그룹⁽⁵⁾을 주로 하여 많은 연구자들이 낮은 임계냉각속도를 나타내는 다양한 다성분계 합금의 발견에 성공하고 있고, 실제로 이들 중 몇 합금들은 상용화되어 공업용 재료로서 쓰이고 있다.

BMG의 독특한 성질로서 유리전이온도와 결정화 온도 사이의 과냉각액상 영역이 존재하고 이 영역에서는 초소성 성질이 나타나므로, 전산모사를 이용한 모델링 기법을 통하여 BMG의 변형거동을 이해하면 성공적으로 조절된 미세성형 공정을 달성할 수 있다.

재료의 국부적인 변형거동을 이해하기 위해서는 적절한 재료의 구성모델을 포함시킨 유한요소법(FEM: finite element method)과 같은 수치적인 해석이 필요하다. 특히, BMG와 같이 기존에 물성에 관한 정보가 없는 신소재에 대해서는 점성과 같이 변형영역에서의 잘 정의된 변수를 고려한 정확한 구성방정식이, 미세성형 공정에서의 변형거동을 잘 예측하기 위한 필수조건이 된다. 잘 정의된 소성항복모델이나 구성방정식과 결합된 유한요소법은 이미 기존의 재료뿐만 아니라, 다공질소

재, 복합재료, 나노 구조재와 같은 새로운 재료^(2,6)에 성공적으로 적용되고 있다.

이 연구에서는 BMG의 변형거동을 해석하기 위하여 가상응력모델에 기초한 구성방정식을 도입하였다. 이 가상응력모델을 유한요소법에 적용하여 열셋 단조와 나노 인쇄(nano imprinting)를 해석한 예를 보였다. 가상응력모델에 기초한 구성방정식과 결합된 유한요소해석은 실제 공업용 미소기계 부품을 설계하고 개발하는데 있어서 널리 이용될 수 있는 가능성을 보여주었다.

2. 가상응력 (Fictive stress)모델 구성식⁽⁷⁾

본 논문에서 사용된 Chen 등이 제안한 가상응력 모델⁽⁷⁾을 설명한다. 유리재료에 어떤 하중을 가하면 재료의 변형응답은 초기의 즉각적인 탄성반응과 지속적으로 변형되는 점성변형의 합으로 표시되고, 천이상태를 지난 후의 변형은 궁극적으로 완전점성유동이 된다. BMG의 탄성과 비탄성 거동을 수학적으로 기술하기 위하여 Fig. 2의 Maxwell 모델을 채택하면, 총 변형률 ϵ 은 다음 식 (1)과 같이 시간에 무관한 탄성변형률 ϵ_E 과 시간에 의존하는 점성변형률 ϵ_V 의 합으로 표시된다.

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_E + \dot{\epsilon}_V = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (1)$$

여기서 σ , $\dot{\sigma}$, E , η 는 각각 응력, 응력속도, Young's modulus, 점성을 나타낸다.



Fig. 2 Maxwell solid model for viscoelastic materials

식 (1)에서 구할 항은 점성 변형률항 $\dot{\epsilon}_V$ 이다. 유리상태의 고분자, 무기질유리, 원자의 배열로 구성된 금속유리 등과 같이 재료 내부의 분자구조에 무관하게 액체상태의 물질에서는 주어진 응력과 변형률속도에 해당하는 정상상태 유동구조가 존재한다. 특별히, 액체에서는 주어진 정상상태에 해당하는 정규화된 점성 η_f / η_N 과 완화시간 τ_f / τ_N 이 존재한다. 여기서 하첨자 f와 N은 각각 정상상태유동과 뉴토니안 유동을 나타낸다.

가상응력모델에서는 내부변수로서 구조파라미터인 가상응력(fictive stress)를 도입하는데⁽⁷⁾, 이는 응력에 의해 유발된 구조의 무질서를 안정화시키는데 필요한 완화시간 또는 완화시간의 비선형적인 의존성과 관계있는 양이다. 응력에 의해 유발된 구조의 무질서가 비뉴토니안 거동의 요인으로 여겨지고 있다. 비선형 점탄성적 완화거동을 설명하기 위해 제안된 가상응력모델은 응력에 의해 유발된 구조완화의 가정과 가상응력의 개념에 기초한 모델로서, 최근에는 Zr 계 BMG의 변형거동도 성공적으로 설명해주고 있다.⁽⁸⁾

점성의 변형률 속도의 증가에 따라 유동응력은 뉴토니안 영역에서 초기에는 정비례하여 증가하다가, 차츰 선형적인 관계에서 벗어나며, 비뉴토니안 영역의 높은 변형률속도의 변형에서는 극한값인 σ^* 에 접근한다. 한계응력은 액체의 실제 응집강도로 해석될 수 있다. 변형률속도 $\dot{\epsilon}_V$ 에 미치는 τ_f/τ_N 와 σ_f/σ^* 의 효과는 지수적으로 완화되는 다음 식 (2)와 (3)의 형태로 표시된다.

$$\frac{\tau_f}{\tau_N} = 1 - \exp\left(-\frac{1}{t_1 \dot{\epsilon}_V}\right) \quad (2)$$

$$\frac{\sigma_f}{\sigma^*} = t_1 \dot{\epsilon}_V \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{t_1 \dot{\epsilon}_V}\right) \right] \quad (3)$$

위에서 $t_1 = \sqrt{3}\tau_N/\gamma_e^*$ 이고 γ_e^* 는 액체의 최대 전단강도이다. 위 식들을 결합하면 식 (4)로 귀결되고, 식 (4)는 Fig. 3에서 보듯이 실험결과와 잘 일치한다.

$$\frac{\sigma}{\sigma^*} = -\left(\frac{\tau_f}{\tau_N}\right) \left[\ln\left(1 - \frac{\tau_f}{\tau_N}\right) \right]^{-1} \quad (4)$$

비선형 점탄성 영역에서 가해주는 응력의 양이 급격히 변화하면, 구조의 변화 없는 탄성 변형이 즉각적으로 발생한 후 점차 새로운 평형구조와 완화시간에 도달할 것이다. 평형상태로 변화하는 구조의 변화율은, 가상응력으로 표시하면, 식 (5)와 같이 나타내진다.

$$\frac{d\sigma_f}{dt} = \frac{\sigma - \sigma_f}{\tau_f} \quad (5)$$

식 (1), (4), (5)는 BMG의 점탄성 거동의 기술 및 풀이를 위한 완전한 연립방정식을 구성한다. 이 식들은 비선형적으로 연립되어 있으므로 Newton-Raphson법을 이용하여 해를 구할 수 있다.

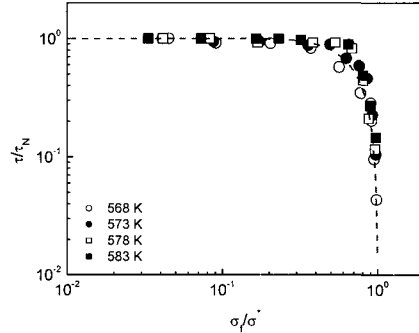


Fig. 3 The relaxation time τ_f/τ_N with the flow stress σ_f/σ^* of the Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀ BMG. Symbols and the curves are experimental and predicted results, respectively⁽⁷⁾

3. 유한요소해석

BMG 재료에 발생하는 총체적인 또는 국부적인 변형거동을 해석하기 위하여, 전 절에 기술된 가상응력모델에 기초한 구성방정식은 응력이 가해지면 변형률을 구하는데(또는 그 반대)에 사용될 수 있다. 실제로 재료 내부의 변형이 일축이고 균일하다는 가정아래에서 구한 가상모델의 해석적인 풀이(식 (1), (4), (5)의 연립방정식의 해)는 시편 내부의 현상을 평균적인 값으로서 표현하는 많은 유용한 정보를 제공한다. 그러나, 이러한 해석적인 풀이로는 3 축의 일반적응인 응력상태에서 시편에 발생하는 국부적인 불균일 변형에 관한 정보를 거의 얻을 수가 없는 단점이 있다. 따라서, 이러한 경우에 국부적인 변형거동을 알기 위해서는 미세적인 구성모델이 결합된, 거시적인 연속체 역학에 기초한 유한요소법이 필수적이다. 특별히, 이러한 접근법은 미세성형 시 초소성 변형을 구현하기 위한 BMG의 적용에 매우 필요하다.

본 연구에서는 가상응력에 기초한 구성모델을 유한요소법과 결합하여 2 차원 축대칭 압축변형을 해석하였다. 상용의 탄소성 유한요소 프로그램인 MSC.MARC⁽⁹⁾를 사용하였다. 점성의 가상응력 구성모델은 사용자 정의함수 기능을 사용하여 프로 그래밍하였다. 원통형 시편의 기하학적 형상과 하

중 조건에 대칭이 존재하므로, 시편의 위쪽 반 만 계산영역으로 선택하였다. 계산은 IBM PC 에서 수행하였고, 압축 변형률 0.15 까지 소요된 계산시간은 2 시간 정도였다. 유한요소 수를 변화시켜가며, 해의 정밀도에 영향을 크게 미치지 않는 충분히 작은 요소를 구성하였다. 또 다른 해석의 응용 예로서 나노-imprinting 공정을 모사하였다.

4. 결과 및 고찰

Pd계 합금의 BMG에 대한 유한요소 압축해석을 실시하는데 사용된 재료 상수는 $E=20$ GPa, $\sigma^*=280$ MPa, $\tau_N=3$ s⁽⁷⁾이다. Fig. 4는 압축 진 변형률 $\epsilon=0.15$ 인 상태에서의 계산된 시편의 변형형상이다. 시편과 금형 표면 사이의 마찰계수는 고온에서의 금속성형에서 전형적인 값인 0.15를 사용하였고, 마찰효과 때문에 금형과 맞는 시편의 상부 표면부의 이동이 제한되고 배럴뚝 (barreling) 현상이 발생하였다. 변형된 요소망을 관찰하면, 상부의 모서리 요소가 가장 심하게 찌그러져 있음을 알 수 있다. 다른 여러 가지 값의 변형률속도를 가하였을 경우에도, 발생하는 응력 상태는 달랐지만, 시편의 변형형상은 거의 동일하였다.

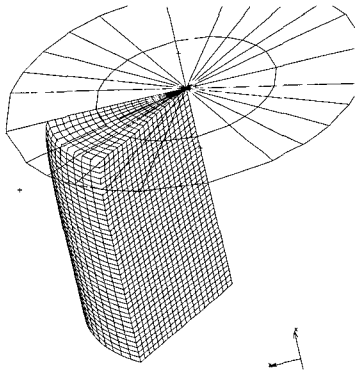


Fig. 4 Deformed geometry of the cylindrical sample at a compressive strain of 0.15, strain rate is 0.005 s⁻¹

Pd계 BMG에서 유한요소해석의 결과로서 얻은 여러 가지 변형률속도 조건에서의 평균 응력-변형률 곡선은 Fig. 5와 같다. 시편 내부에서의 응력과

변형률이 일정하지 않으므로, 평균변형률은 시편의 표면과 접하고 있는 금형의 변위로부터 계산하였다. 평균응력은 배럴뚝 현상을 무시한 시편의 단면적과 하중으로부터 구하였다. 계산된 응력-변형률 결과로부터 i) 느린 변형률속도 ($\dot{\epsilon} < 1.0 \times 10^{-3}$ s⁻¹)의 경우에는 선형의 점탄성경화 후의 응력포화 거동과 ii) 빠른 변형률속도 ($\dot{\epsilon} > 5.0 \times 10^{-3}$ s⁻¹)의 경우에 순차적으로 나타나는 선형경화, 응력 overshoot, 응력 undershoot, 응력진동, 최종의 정상 응력상태 거동을 관찰할 수 있다.

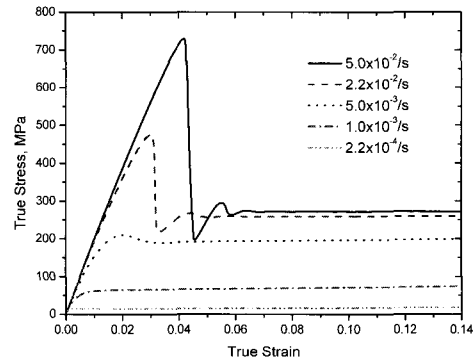


Fig. 5 Average stress-strain curves in the Pd-based BMG predicted by FEM under various strain rates

Fig. 6은 Fig. 5에서 빠른 변형률속도 조건 (2.2×10^{-2} s⁻¹)에서 나타난 의미있는 변형률 지점들에서의 유효응력 분포이다; 피크 응력 직전 지점 (평균 $\epsilon = 0.0306$, $\sigma = 473.2$ MPa), undershoot 지점 ($\epsilon = 0.0336$, $\sigma = 220.0$ MPa), 최종 정상상태 지점 ($\epsilon = 0.150$, $\sigma = 259.4$ MPa), 피크 응력 지점의 변형률 $\epsilon = 0.0306$ 에서 평균응력은 473.2MPa로서 Fig. 5에서의 피크 응력 (590MPa)에는 도달하지 않았지만, 모서리 부분의 가장 심하게 변형된 곳과 내부의 몇몇 영역에서는 이미 피크 응력 overshoot를 지나 200MPa 정도의 undershoot 응력상태에 있다. 모서리 근처의 지점은 응력이 최고인 670MPa를 나타내는데, 이러한 높은 값은 단순히 심한 변형(변형량) 때문이 아니라 국부적인 높은 변형률속도에 기인한다. 대부분의 시편 영역은 응력 overshoot에 도달하지 못했고 피크 응력보다 낮은 400과 500MPa 사이의 응력상태이다. 다이와 접하고 있는 시편 상부에서도 중심부는 300MPa 이하의 낮은 응력상태에 놓여있는데, 이는 다이와의

마찰로 인하여 변형이 제한을 받고 변형률속도가 낮기 때문이다. 평균변형률이 0.0336인 undershoot 지점에서는 응력분포가 매우 불규칙하고 국소화되어 있다. 대부분의 시편 내부 영역에서 응력은 약 200MPa 정도인 undershoot 응력상태이나, 모서리부분은 응력이 약 300MPa 정도로 상당히 회복된 상태이다. 변형률이 0.15의 정상상태에서는 대부분의 지역과 다이 접촉부에서 각각 응력수준이 약 250MPa과 50MPa 정도인데, 응력값을 결정하는 요인이 변형률보다는 변형률속도로서, 이는 정상상태 변형률속도가 0.022 s^{-1} 와 0.001 s^{-1} 에 해당하기 때문이다.

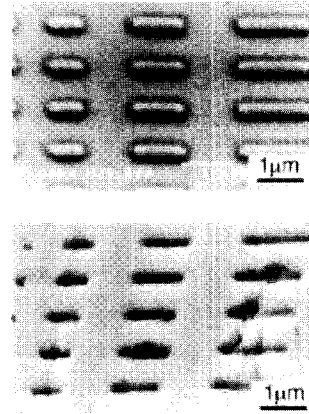


Fig. 7 Scanning electron micrograph of nanometer-sized die, nano-imprinted sample⁽¹⁰⁾ and finite element mesh

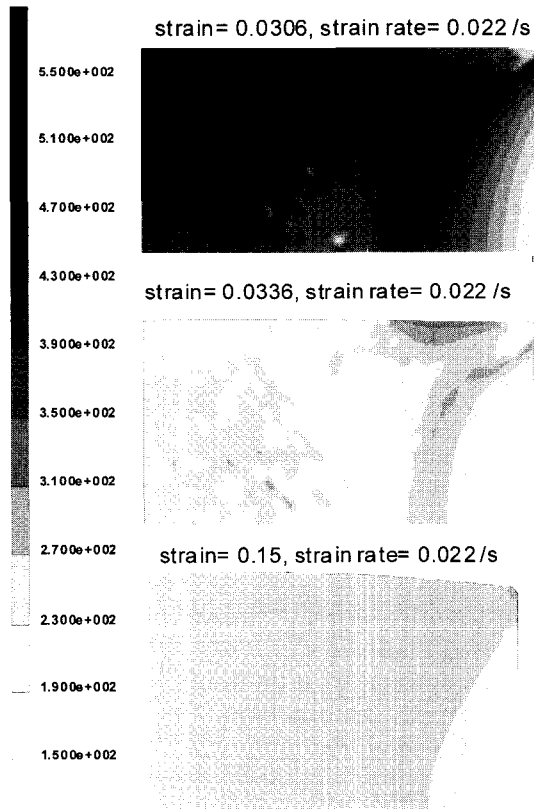
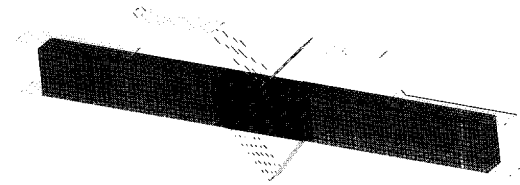


Fig. 6 Von Mises effective stress distribution

실제 미세성형의 한 예로서 Fig. 7에 나타낸 Pd계 비정질합금의 외부 표면에서 성형된 패턴 imprinting을 들 수 있다. 이러한 패턴 imprinting은



기록재료로서 미래의 적용이 기대된다.⁽¹⁰⁾ Fig. 7(c)는 가장 간단한 미세성형 금형의 해석용 multi-scale 모델링 유한요소망이다.

해석결과인 변형된 유한요소망과 유효응력(Fig. 8)을 보면, 패턴의 공극을 다 채우기도 전에 모서리로부터 높은 응력으로 인하여 전파되는 네킹이 발전하여 판재의 두께가 얇아지므로, 패턴 공극을 완전히 채우기가 어려움을 알 수 있다. 이는 소재의 성형성이 충분히 좋지 못할 경우에는 제조 중 또는 사용 중에 네킹 파괴로 이어질 가능성이 있으므로 금형 설계나 공정조건을 최적화시킬 필요가 있음을 의미한다.

또한, 시편의 외곽 쪽을 잘 관찰하면, 외곽부가 변형의 초기에는 안쪽으로 빨려 들어가다가 가공의 후기에는 다시 바깥쪽으로 밀려남을 볼 수 있다. 이러한 시편의 유입과 밀려나는 변형은 판재에서 주름결함으로 나타날 가능성이 있으므로 블랭크 홀더의 압력을 조절해야 할 필요가 있다.⁽¹⁶⁾ 나노-imprinting 공정에 대해서는 현재 연구가 진행 중이다.

본 연구에서 예로 들은 위의 두 성형결과로부터, 가상응력모델과 결합된 유한요소법은 실제 공업용 미세기계 부품의 설계와 개발 과정에 있어 BMG의 변형거동 해석에 유용하게 사용될 수 있음을 잘 알 수 있다.

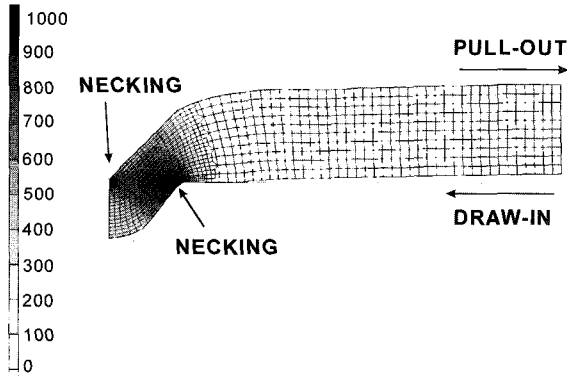


Fig. 8 Deformed mesh and effective stress distribution

5. 결론

본 연구에서는, BMG 재료를 미세기계 부품에 적용하기 위한 미세성형 공정에서 BMG 재료의 변형거동을 고찰하였다. 해석은 가상응력모델에 기초한 구성방정식을 유한요소법에 결합시킨 multi-scale 모델링 기법을 구현하여 사용하였다. 구성방정식은 상용의 MARC 프로그램에 결합시켜 다양한 해석이 가능하도록 하였고 이는 좋은 예측능력을 나타내었다. Pd계 BMG를 573K에서 금형 압축한 공정을 해석한 결과 피크응력과 정상응력 거동을 고찰하였고, 나노-imprinting 공정을 고찰하였다. 가상응력에 기초한 구성모델은 유한요소법과 결합하여 재료의 거동 측면과 미세성형 공정을 고려할 수 있는 유용한 전산모사 도구로서 자리잡을 것이 전망된다.

후 기

이 연구는 나노핵심사업단의 지원으로 수행되었다. 가상응력모델에 대한 유익한 자료를 제공한 Dr. Kato 와 Prof. Inoue 에게 감사를 드린다.

참 고 문 헌

- (1) A. D. Romig Jr, M. T. Dugger and P. J. McWhorter, 2003, "Materials issues in microelectromechanical devices: science, engineering, manufacturability and reliability", *Acta Mater.*, Vol. 51, pp. 5837~5866.
- (2) Y. Estrin, H. S. Kim, M. Kovler, G. Berler, R. Shaviv and E. Rabkin, 2003, "Modeling of aluminum via filling by Forcefill", *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, pp. 5812~5815.
- (3) H. S. Chen and D. Turnbull, 1968, "The specific heat of tin and gallium in their stable and undercooled pure liquid states", *Acta Mater.*, Vol. 16, pp. 369~373.
- (4) A. Inoue, 2000, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", *Acta Mater.*, Vol. 48, pp. 279~306.
- (5) W. L. Johnson, 1996, "Bulk metallic glasses – a new engineering material", *Curr. Opin. Solid St. Mater. Sci.*, Vol. 1, pp. 383~386.
- (6) H. S. Kim, M. B. Bush and Y. Estrin, 2000, "A phase mixture model of a particle reinforced composite with fine microstructure", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 276, pp. 175~185.
- (7) H. S. Chen, H. Kato and A. Inoue, 2000, "A fictive stress model calculation of stress-overshoot: a nonlinear viscoelastic behaviour in metallic glass", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, pp. 1808~1811.
- (8) J. Lu, G. Ravichandran and W. L. Johnson, 2003, "Deformation behavior of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures", *Acta Mater.*, Vol. 51, pp. 3429~3443.
- (9) MSC Software Co., MSC.Marc (2000).
- (10) A. Inoue, 2002, "Influence of Additional Elements on the Season Cracking Susceptibility of Cu-30 Mass-Percent-Zn Alloy", *Mater. Trans. JIM*, Vol. 43, pp. 865~868.
- (11) J. B. Kim and D. Y. Yang, 1998, "Finite element analysis of wrinkling initiation and growth in modified Yoshida buckling test", *Metal. Mater. Int.*, Vol. 4, pp. 640~647.