



비정질 합금 온간 성형 공정에서의 미세 조직 연계 해석 기술

이광석 | 재료연구소
전현준 | 포항산업과학연구원

[요약문]

결정 합금 대비 비정질 합금은 높은 경도를 갖기 때문에 마모 저항성도 좋고 내부 식성 등 환경에 대한 저항성도 월등하며, 또한 과냉된 액상 상태까지 재가열하게 되면 낮은 점성도를 갖게 되므로 복잡한 3차원적인 형상을 가지는 부품을 환경에 대한 저항성, 피로 저항성, 강도 및 경도 등을 모두 고려하여 높은 정밀도를 가지고 제조하는 것이 가능하므로 우수한 물성을 갖는 구조 및 기능성 재료로의 다양한 응용이 타진되고 있다. 이러한 비정질 합금의 변형 거동에 대한 연구는 대부분 유리 천이 온도 이하에서의 전단 및 파단에 이르는 이른바 불균일 변형 (Inhomogeneous Deformation) 거동에 대한 이해를 위한 실험 및 해석적 연구에 집중되어 왔다. 반면 상업화의 기반이 되는 고상 기반 2차 정형 성형은 과냉 액상 영역에서의 구조 완화 및 결정화로 대표되는 미세 구조 제어 균일 변형 (Homogeneous Deformation)에 대한 이해 없이는 불가능하므로, 이러한 관점에서 비정질 합금 특유의 점성 유동 특성을 이용한 균일 변형 응용 예시 및 미세 구조 변화 연계 해석 기술의 현황을 소개하고자 한다.

1. 서론

일반적인 결정질 금속의 경우 냉각시 원자군 사이에 미세한 공간(Grain Boundary)이 생성되어 강도가 약해지고 부식이 발행하나, 비정질 금속(Bulk Metallic Glass, BMG)은 일반적 금속과 달리 입계가 없고 액체와 같이 원자의 장범위 규칙도가 존재하지 않는 구조를 갖고 있기 때문에 강도, 내식, 내마모성이 매우 우수하며 특히 넓은 탄성영역 ($\epsilon \sim 2\%$)을 지녀 고강도, 내식성, 고탄성을 동시에 요하는 의료기기, 특수기계 부품, 스포츠 용품 등에 기 적용되거나 응용이 시도되고 있으나, 소재 크기 문제와 상온에서 취성이 높은 단점들이 존재하여 구조용 재료로의 이용을 방해하고 있다. 현재까지는 주로 그림 1의 경로 (1)과 같은 직접 주조, 다이캐스팅법 등을 통해 비정질 단상 모합금 및 부품을 제조하고 있으나, 앞에서 언급한 두 가지 단점들을 극복하고 추후 구조용 및 고부가가치 기능성 재료로의 발전을 위한 '대량 생산 공정'에의 적용을 위해서는 얻어진 벌크 비정질 합금의 고상 기반 정형 성형 조건 확보는 필수적이다. 이는 과냉 액상 영역에서의 우수한 균일 변형 영역에서의 점성 유동 특성을 이용한 그림 1의 경로 (2)를 따르는 유사 초소성 성형 공정을 적용해서 해결 가능할 것으로 기대되고 있는 상황으로, 현재 그림 1의 경로 (2)를 따라 성형된 대표적인 정형 성형품들은 그림 2와 같다. 그러나 비정질 합금은 기본적으로 동일 조성의 결정상 합금 대비 불안정한 상으로 (Metastable Phase) 온간 성형을 통해 에너지를 흡수하여 안정한 상으로

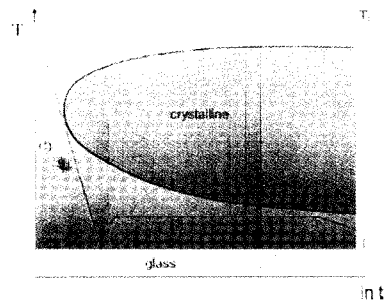


그림 1. 비정질 합금 제조를 위한 두 가지 경로 예시¹⁾



로의 전이 및 변태가 진행되므로, 실험적/산업적으로 넓은 응용을 위해서는 이와 같은 상전이 및 상변태를 고려한 변형 거동의 이해가 필수적으로 수반되어야 한다.

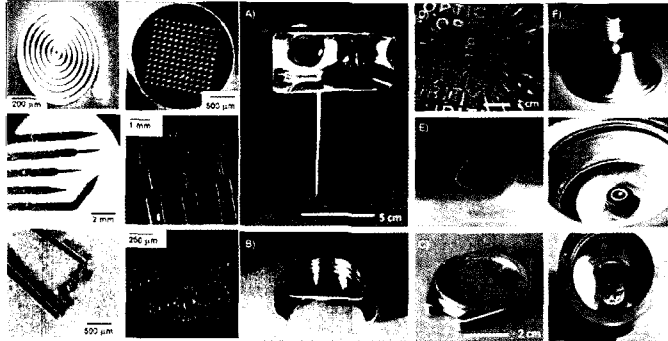


그림 2. 고상 기반 유사 초소성 현상 적용 비정질 합금의 $\mu\text{m}\sim\text{mm}$ 스케일 정형 성형품 예시^[1]

벌크 비정질 합금의 변형 거동 및 이를 응용한 성형 공정 해석은 일반적인 결정상 소재들과는 근본적으로 다를 수 밖에 없다. 결정상 소재들의 변형 거동은 전위(Dislocation)로 대표되는 원자들의 집합적 움직임으로 주로 표현되나^[2], 비정질 합금의 변형 거동은 응고 과정에서 형성된 과잉 공극(Free volume)^[3] 혹은 중단범위 규칙도(Medium short range order)를 갖는 원자들의 클러스터 움직임, 즉 Shear transformation zone(STZ)으로 설명된다^[4]. 비정질 합금의 변형 거동 메커니즘이 위와 같이 설명되어 온 지는 벌써 40여 년이 지났으나, 실제 비정질 합금의 변형 유기 과잉 공극 변화를 분석, 설명하는 방식이 제안되기 시작한 것은 비교적 최근 10여 년 전어야 시작되어 왔으며, 대표적으로 양전자 소멸(Positron annihilation)^[5], 밀도 측정(Direct density measurement)^[6], 고분해능 투과 및 파동 전자 현미경(High resolution transmission and fluctuation electron microscopy)^[7] 등을 이용한 기술이 보고되고 있다. 이는 대부분 시간 및 공간 분해능의 제약을 가지는 동시에, 시편의 파단/절단이 수반되어야만 분석이 가능한 등의 단점이 있으므로, 해석적으로 이를 구현할 필요성이 존재한다.

특히 과냉 액상 영역 및 유리 천이 온도 근방에서의 온간 성형 공정은 온도, 변형률 속도, 분위기에 민감한 비정질 단상의 구조적인 특징을 고려, 가능한 빠른 시간 내에 전 공정을 완료해야 하며, 이는 널리 알려진(나노) 결정화 유기 취성 증가를 피해야 함을 의미한다. 또한 결정화 유기 취성 증가를 피한다 하더라도, 유사 초소성 성형 공정에서 과잉 공극(Free volume) 농도 및 분포 변화로 설명되는 구조 완화 또한 최종 성형체의 물성에 큰 영향을 주게 되므로, 비정질 합금의 열소성 변형(Thermoplastic deformation)시 미세 조직 변화 연계 공정 변수의 정밀 제어 기술 확보는 필수적으로 수반되어야 한다. 이와 같은 관점들을 바탕으로 현 시점에서의 비정질 합금의 온간 성형 공정에서의 미세 조직 연계 해석 기술 현황에 대해 소개하고자 한다.

2. 본 론

2.1 비정질 합금의 과냉 액상 영역에서의 변형-구조 완화 관계의 이해

벌크 비정질 합금의 온간 성형 관련 기존 연구들은 온도나 변형률 속도 등의 외부 변수 조절을 통한 거시적 기계적 특성 평가에 치중하여 변형 도중의 결정화에 선행하는 구조 완화를 고려하지 않은 연구들이 대부분이었다. 즉 비정질 합금이 열역학적으로는 비정질임을 고려할 때 보다 안정한 낮은 에너지 상태로 전이하기 위한 구조적인 변화가 외부의 에너지 투입에 의해 지속적으로 일어나게 될 것을 쉽게 예측할 수 있는데, 이러한 구조 완화(Structural relaxation) 현상을 고려하면, 기존의 다양한 유동 특성 해석 방법들은 고온에서 상당한 변형을 이미 겪은, 즉 온도와

변형의 영향이 복합적으로 작용한, 유동 특성 해석을 수행하지 못했다는 한계가 있다. 즉(나노) 결정화 대비 구조 완화가 물성에 미치는 영향이 작다는 이유로 물성에 미치는 영향이 간과되고 있으며, 벌크(3-D)이던 표면(2-D)이던 구조 완화가 비정질 합금의 연성에 나쁜 영향을 주는 것으로 알려져 있었으나, 여기에는 여전히 논란의 여지가 있다. 최근 보고된 바에 따르면^[1], 그림 3(a)는 비정질 합금의 유리 천이 온도(T_g) 전후에서의 취성(Embrittlement), 구조 완화, 결정화(Crystallization) 진행 순서를 열처리 시간 및 온도의 함수로 간단히 도시한 그래프로, 유리 천이 온도보다 다소 높은 온도 영역에서는 구조 완화가 발생하더라도 여전히 취성을 억제할 수 있는 영역이 존재하므로 이 영역에서의 온간 변형을 통한 벌크 비정질 단상 합금의 미세 조직 제어 물성 향상 가능성이 있다. 즉 그림 3(b)와 같이 기존의 벌크 비정질 단상 합금이 단열성 전단 크랙(Shear crack) 형성에 의한 급격한 전단 파괴 현상이 발생하는 현상을 방지하기 위해 유리 천이 온도 보다 다소 높은 온도에서 결정화 및 취성을 회피하는 빠른 시간동안 온간 변형 유기 구조 완화를 제어함으로써, 과잉 공극 농도 및 분포 제어(Isolation)를 통한 원자간 결합력 증가(혹은 원자간 결합 거리 감소)를 야기할 가능성에 미세 조직 제어 물성 향상 메커니즘의 핵심 요소가 있다.

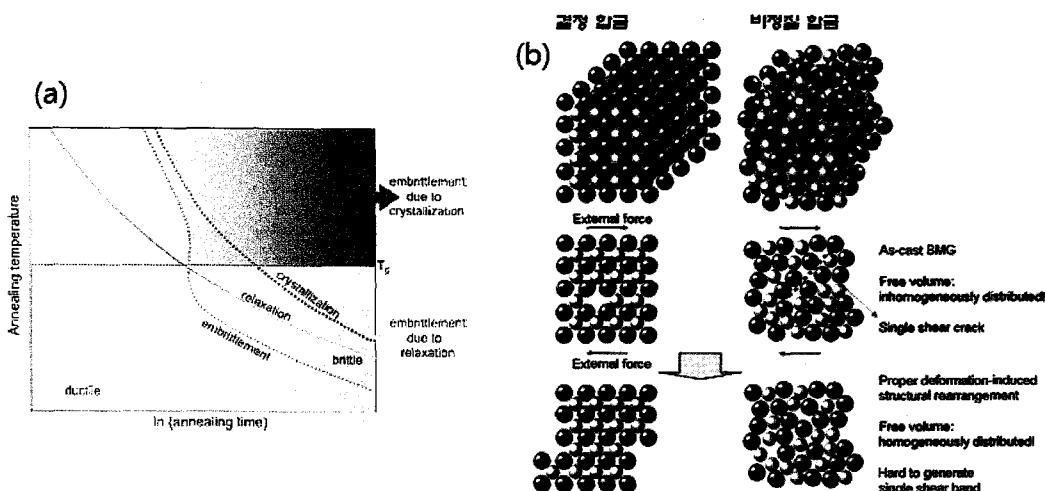


그림 3. (a) 비정질 합금의 취성 야기 속도론 그래프^[1] (b) 온간 변형 유기 구조 완화를 통한 벌크 비정질 합금의 특성 향상 개념

구조 완화를 포함한 비정질 합금 구조 변화가 열물리적 특성에 미치는 영향은 다음과 같이 분석 가능하다. 예를 들어 $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{9.8}Ni_{10.2}Be_{25}$ 벌크 비정질 합금을 과냉 액상 영역에서 실험실적으로 온간 압출한 다음 물성 및 구조 분석을 수행한 결과는 그림 4와 같다^[8]. 과냉 액상 영역 내 T_g 근방의 비교적 낮은 온도에서 압출한 2번 샘플의 경우 구조 완화는 진행되었으나 취성은 발생하기 전이고, 이보다 30°C 높은 온도에서 압출한 3번 샘플의 경우 이미 결정화까지 진행되었음을 그림 4(c)의 투과전자현미경 분석으로 정의할 수 있으며, (주조 상태로 어떠한 열기계적 변화도 겪지 않은 1번 샘플과 비교했을 때) 열분석 결과 온간 압출로 인해 유리 천이 피크의 높이가 증가하거나(그림 4(d) 노란 화살표), EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 분석 결과 원자간 평균 거리에 해당하는 R 값이 감소하는(그림 4(e) 노란 화살표) 현상 또한 앞에서 언급한 온간 압출된 비정질 합금의 미세 구조 정의를 뒷받침해 준다. 그 결과 경도는 구조 완화 - 결정화를 겪으면서 연속적으로 증가하나(그림 4(b)), 상온 취성 파단까지의 연성은 취성 전의 구조 완화만을 겪은 시편이 가장 좋음을 확인할 수 있다(그림 4(f)).

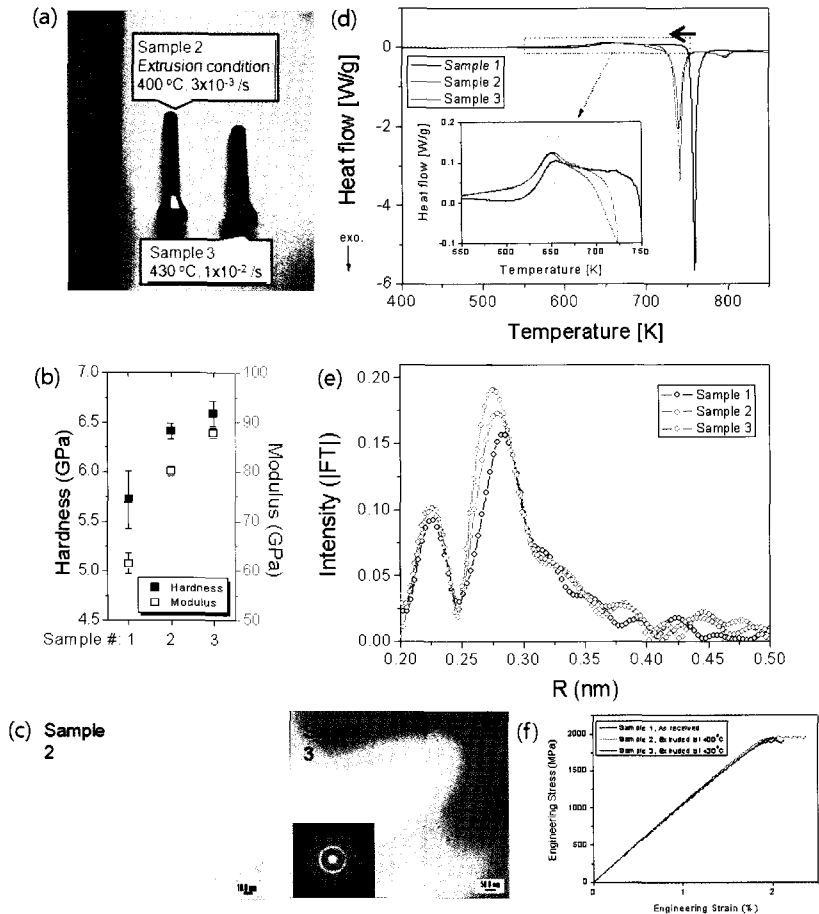


그림 4. 온간 성형된 Zr₄₄Ti₁₁Cu_{9.8}Ni_{10.2}Be₂₅ 벌크 비정질 합금의 미세 구조 분석 - 물성 상관관계

2.2 비정질 합금 변형 유기 구조 변화 전산 모사 기술

앞장에서 설명한 바와 같이 비정질은 일반 평형상 합금과는 다른 구조로 인해 상온에서 변형될 때 전단띠가 생성됨과 동시에 급속하게 전파되며, 변형은 10¹~10²nm의 좁은 전단띠 내에서만 국부적으로 발생하기 때문에 연성이 거의 발생하지 않고 취성파괴가 발생한다^[9-11]. 이러한 단점을 극복하고자 in-situ 혹은 ex-situ 방법^[12-15]으로 비정질 내에 일부 평형상을 생성시켜 전단띠의 진행을 지연시킴으로써 상온 연성을 증가시키고자 하는 노력들이 꾸준히 진행되고 있지만, 여전히 평형상 합금에 비해 상온 연성이 작으며, 강도가 매우 높기 때문에 성형 공정에 매우 큰 힘이 소요되고, 표면에는 전단띠가 형성되는 문제점이 존재한다. 따라서 비정질 합금의 상온에서의 불균일 변형, 즉 전단 밴드의 형성 및 전파에 대한 메커니즘의 이해를 위한 원자 단위의 포텐셜 기반 전산 모사에 대한 연구는 특히 비정질 형성능이 뛰어난 이원계 합금을 적용하여 최근 비교적 활발히 진행 중이며^[16], 대부분 Indentation 혹은 압축 공정에서의 전산 모사를 통해 상온에서의 취성 파단 등 실제 비정질 합금의 저온 기계적 거동을 이해하기 위한 연구로 응용되고 있다^[17, 18]. 반면, 과냉 액상 영역에서는 비정질 합금의 점성도가 크게 감소하여 작은 외부 힘으로도 쉽게 변형되는 특징을 나타내므로 상온과는 달리 전단띠가 형성되지 않고 합금의 모든 부분에서 변형이 발생하여 균일한 성형이 가능하다^[19, 20]. 이렇게 우수한 성형 특성을 나타내는 과냉 액상 영역에서는 free volume 모델^[21]을 기반으로 한 구성모형을 전산모사에 적용하여 non-Newtonian 점성 유동과 뉴턴(Newtonian) 점성 유동의 천이를 재현하여

고온 기계적 거동 및 성형성을 이해하기 위한 연구로 이용되고 있다^[22-24]. 그러나 연속체 기반 과냉 액상 영역에서의 성형 공정 유한 요소 해석 기술은 구조완화-취성-결정화와 관계없이 거시적인 유동 특성 변화만을 데이터베이스로 활용하고 있는 경우가 대부분이었다. 예를 들어 그림 5(a)의 심벌로 그려진 그래프를 보면, 비정질 합금이 과냉 액상 영역에서 변형될 때, 구조완화 단계를 넘어 진행되는 결정화에 의해 뉴턴 점성 유동에서 벗어나 응력이 증가되는 현상을 재현할 수 없었기 때문에 과냉 액상 영역에서의 성형성을 전산 모사로 예측하는 데에 한계가 존재했다. 비록 Backstress를 도입하여 결정화 이후 응력이 증가되는 현상을 재현하려는 시도^[25]가 있었지만, 결정상이 점성 유동을 방해하여 발생하는 결정화 유기 응력 증가 메커니즘을 반영하지 않은 모델이었으므로, 물리적인 타당성이 적은 단점이 있다. 이밖에 비정질 합금의 구성 원소 및 조성에 따라서 기계적, 물리적 성질이 크게 변하기 때문에 구성 모델을 비정질 합금에 적용하기 위해서는 각 합금계에 맞는 매개 변수들도 달라져야 하기 때문에 되도록 적은 변수들을 이용하여 단순한 모델을 개발하는 것이 중요하며, 다양한 모델들 가운데 L. Anand에 의해 개발된 구성 모델^[26]이 비교적 형태가 단순하고 변수가 적은 모델로 알려져 있다. 그렇지만 이 모델은 0.67T_g ~ T_g 구간에서 적용되는 모델이기 때문에 과냉 액상 영역으로 모델을 확장시킬 필요가 있었고, 결정화에 의한 응력증가 현상이 고려되지 않은 모델이므로 과냉 액상 영역에서의 변형 거동을 재현하기 위해 식 (1)~(3)과 같은 형태로 변환될 수 있었다.

$$\left. \begin{cases} \dot{s} = h_0 (s_* - s) \nu, s(0) = s_0, \\ \dot{\xi} = g_0 \left(1 - \frac{\xi}{\xi_*}\right) \nu, \xi(0) = \xi_0. \end{cases} \right\} \quad (t_{cry} > t_{def}) \quad (1)$$

$$\left. \begin{cases} \dot{s} = c \exp [h_0 (s_* - s) \nu], s(0) = s_0, \\ \dot{\xi} = g_0 \log \left(1 - \frac{\xi}{\xi_*}\right) \nu, \xi(0) = \xi_0. \end{cases} \right\} \quad (t_{cry} < t_{def}) \quad (2)$$

$$s_* = \tilde{s} \left[\frac{\nu}{\nu_0} \exp \left(\frac{Q}{kT} \right) \right]^n + b(\xi_* - \xi) \left(\frac{\nu}{\nu_1} \right)^a, \quad (3)$$

위 수식에서 ν 는 변형률 속도, s 는 슬립 면에서의 슬립저항성, ξ 는 과잉 공극, ν_0 과 ν_1 은 기준 변형률 속도, s_0 는 응력-변형률 곡선에서 비선형의 시작을 조절하며, h_0 는 응력-변형률 곡선의 기울기를 조절하고, b 는 최대 응력의 크기를 결정짓는다. 그리고 g_0 는 최대 응력 이후에 응력이 감소되는 기울기를 담당하게 되며, \tilde{s} 는 정상 상태 유동 응력의 크기를 결정하게 된다. 과냉 액상 영역에서 온도가 증가할수록 변형률 속도에 따른 정상 상태 유동 응력의 간격이 증가하게 되는데, a 가 이 간격을 조절하는 역할을 하며, 온도마다 그 증가량이 다르므로 온도의 함수로서 표현된다. c 는 온도에 따라 변하는 재료의 매개 변수이며 t_{def} 는 변형률에 도달하기까지 걸리는 시간이고 결정화 시간 t_{cry} 보다 작은 경우는 식 (1), 클 경우는 식 (2)에 의해 지배된다. 결정화가 진행되면 과잉 공극이 감소되는 현상이 수반되어 점성도 증가에 의한 응력 증가 현상이 발생하게 되는데 이 현상을 식 (2)를 통해 재현하도록 한 것이다.

이 모델의 타당성을 검증하기 위해 Analytical solution을 통해 Ti_{43.3}Zr_{21.7}Ni_{7.5}Be_{27.5}(at.%) 합금의 340°C ~ 400°C에서의 고온 압축 데이터를 재현하였으며, 대표적인 결과는 그림 5(a)의 실선과 같다. 실험 데이터와 동일하게 온도가 일정할 때 변형률 속도가 증가함에 따라 응력이 증가하고 있으며, 같은 변형률 속도 조건에서는 온도가 증가함에 따라 응력이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 변형률 속도가 빠를 경우에 Stress overshoot가 발생하면서 최대 응력에 도달 후 응력이 감소하다가 정상 상태에 도달하게 되는 non-Newtonian 점성 유동과 Stress overshoot의 발생 없이 정상 상태에 도달하는 뉴턴 점성 유동 경향도 재현하고 있다. 하지만 취성파괴가 발생하는 경우, 모델을 통해서 취성파괴 거동이 나타나지 않고 Non-Newtonian 점성 유동 곡선의 형태를 나타내고 있는데 이것은 구성 모델에 의해 발생하는 현상이며, 전산모사에서는 파괴 응력 조건을 설정하여 재현할 수 있을 것으로 예상된다. 그 외에 온도가 증가할 때 변형률 속도의 증가에 따른 유동 응력의 간격이 일정하지 않고 증가하는 경향은, 과잉 공극 증가와



관계된 식에 매개 변수 a 를 도입함으로써 잘 재현되고 있다. 반면 과냉 액상 영역 중 상대적으로 저온 영역에서는 가장 빠른 초기 변형을 속도로 변형될 경우에 Stress overshoot가 잘 재현되었지만, 상대적으로 고온 영역에서의 경우는 Stress overshoot의 크기가 실제 압축 시험에서 보다는 작은 것을 볼 수 있다. 하지만 이와 유사한 경향은 다른 구성모델들에서도 동일하게 나타나는 현상이며, Stress overshoot 이후의 정상 상태 점성 유동 응력은 거의 유사하게 재현된다. 그리고 385°C 이상의 온도에서 느린 초기 변형을 속도로 변형될 경우 결정화로 인해 일정한 유동 응력 이후 응력이 증가하는 현상이 발생하는데 식 (2)에서처럼 변형 시간이 결정상이 영향을 미치는 시간을 초과할 경우 $\dot{\epsilon}$ 와 $\dot{\epsilon}_0$ 이 각각 지수함수와 로그함수의 형태로 변하도록 설정함에 따라 결정화에 의한 응력 증가도 재현될 수 있음을 확인하였다.

전산모사를 통해 예측된 시편 내의 과잉 공극 변화를 살펴보면 그림 5(b)의 그래프와 같다. 385°C의 온도에서 $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 의 변형률 속도로 압축 될 경우, 변형률 속도가 제일 낮은 $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 의 경우 초기에 과잉 공극이 증가 하지만 결정화가 진행되기 시작하면 급격하게 감소하다가 최종 단계에서 거의 일정해진다. 실제의 경우에도 결정화가 완료되면 Free volume이 거의 0에 근접할 것이므로 물리적으로 타당한 결과로 판단된다. 변형률 속도가 증가하여 $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 에 이르면 과잉 공극이 감소하기 시작하는 시간이 늦어지게 되고, $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 의 변형률 속도가 되면 감소되지 않고 초기 보다 과잉 공극이 증가하게 된다. $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 의 변형률 속도로 변형되는 경우의 평균 과잉 공극 분포는 그림 5(c)와 같다. 초기 과잉 공극 분포는 0.0175 ± 0.0005 의 범위에서 랜덤하게 분포되어 있으나, 변형량이 증가하면서 과잉 공극이 증가하다가 0.125의 변형량에 이르면 결정상으로 인해 과잉 공극이 감소

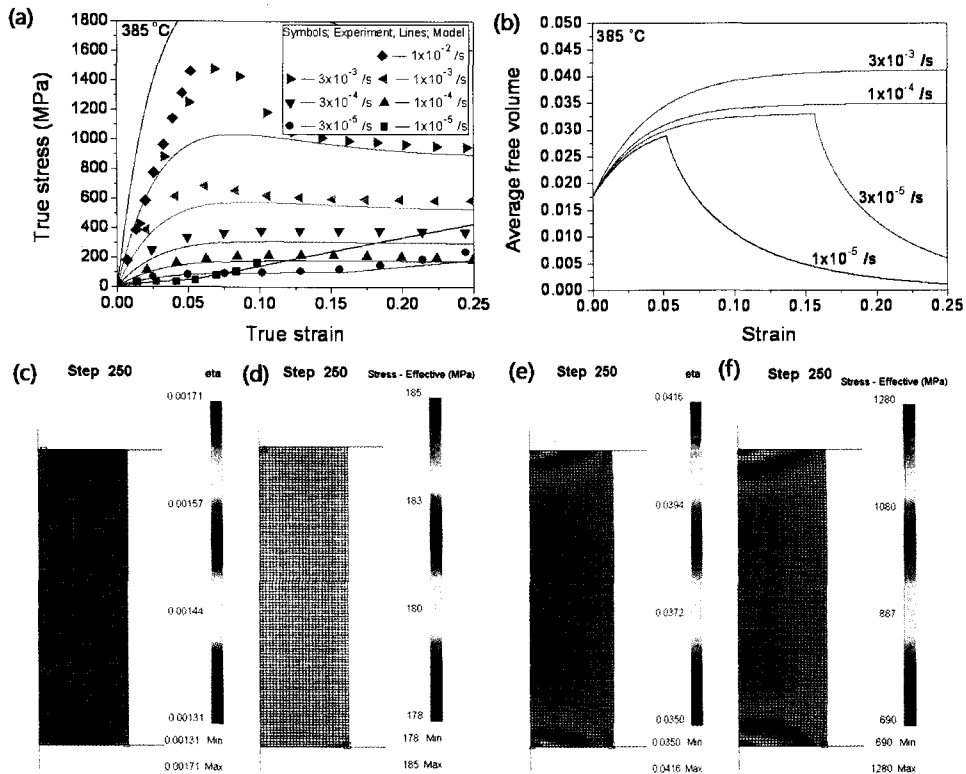


그림 5. 385°C에서 압축된 Ti6Al4V 비정질 합금의 (a) stress-strain 곡선 및 구성모델로 재현된 결과 (b) 과잉 공극 변화를 구성모델로 예측한 결과 (c) $1 \times 10^{-5} \text{ /s}$ 로 압축될 때의 과잉 공극 분포 및 (d) 응력 분포 (e) $3 \times 10^{-3} \text{ /s}$ 로 압축될 때의 과잉 공극 분포 및 (f) 응력 분포

되어 0.00151 ± 0.0002 로 분포하고 있으며 시편 전 부분에 거의 균일하게 분포하고 있다. 결정화가 진행되지 않는 $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 의 변형속도로 변형될 경우에는 과잉 공극이 증가하다가 0.125의 변형량에 이르면 그림 5(e)에서처럼 변화되며, 최종 단계에서는 0.04055 ± 0.00225 로 증가하게 된다. 각 변형속도로 합금이 변형될 때, 0.125의 변형량에서의 응력분포는 그림 5(d)와 (f)와 같으며, 응력과 변형률의 분포가 과잉 공극의 분포와 거의 유사한 것을 확인할 수 있다. 즉 과잉 공극이 높게 나타나는 부분에서 응력과 변형률 또한 높게 관찰되는데 이것은 과잉 공극이 큰 부분에서는 원자간 거리가 멀어서 응력이 집중되기 쉬우며 높은 응력과 낮은 원자간 인력으로 인해 변형률이 증가하게 되는 것이다. 따라서 비정질 합금의 변형거동에 과잉 공극이 중요한 역할을 하는 인자라는 것을 확인할 수 있다.

2.3 실제 비정질 합금 온간 성형 공정에서의 응용

잘 알려진 바와 같이 금속 재료의 경우 변형률 속도 민감도(Strain rate sensitivity)가 1에 가까운 조건에서는 유사 초소성 현상을 이용하여 다양한 형태의 성형이 가능하며, 비정질 합금의 경우 노출 시간 및 온도, 변형 속도 등의 공정 변수를 조절함으로써 특유의 과냉 액상 영역에서의 비평형 단상의 뉴턴 점성 유동을 응용함으로써 이의 구현이 가능하게 된다. 이러한 온간 성형 기술의 응용과 관련된 최신의 보고들은 다음과 같다.

2.3.1 마이크로성형/패터닝(Micro-forming/patterning)

일본 동북대의 Inoue 교수 그룹에서는 최근 그림 6 및 7과 같이 마이크로미터 사이즈의 연속 패턴 성형 및 마이크로 기어의 제조에 성공한 바 있다^[27]. 그림 6의 좌측은 Pt 베이스의 벌크 비정질 합금을 다이 단조 프레스를 적용하여 마이크로 패터닝한 실사이고, 우측은 지르코늄계 벌크 비정질 합금 기반으로 FIB(Focused ion beam) 적용 마이크로 가공한 다이 실사로, 과냉 액상 영역에서 충분한 충진률을 가지면서 균일한 패터닝이 가능함을 확인할 수 있다. 또한 그림 7은 총 직경 0.9mm로 세계에서 가장 작은 모터로 홍보하고 있는 마이크로 모터로, 그 동작은 과냉 액상 영역에서 정형(net-shape) 성형된 벌크 비정질 마이크로 기어로 구동되는데, 기존 스테인레스강 모터 대비 300배 이상의 내구성을 가지는 것으로 보고되고 있다.

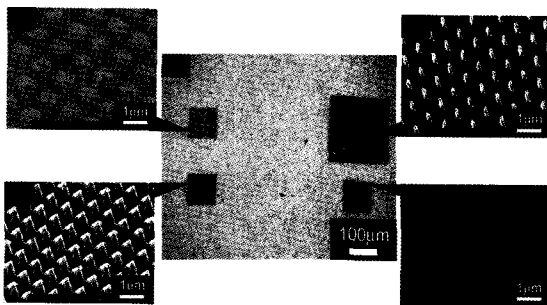


그림 6. Pt계 벌크 비정질 합금의 마이크로 단조 패터닝 실사^[27]

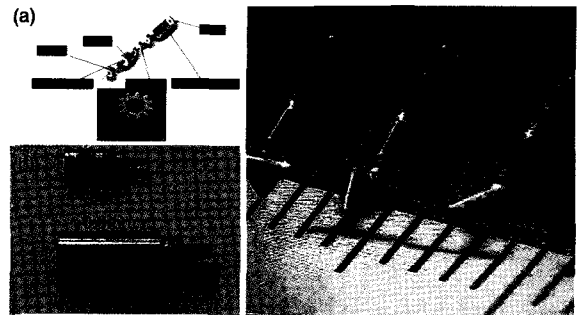


그림 7. Zr계 벌크 비정질 합금 정형 성형 마이크로 기어 장착 직경 $900 \mu\text{m}$ 마이크로기어 실사^[27]

최근 비정질 합금의 과냉 액상 영역에서의 마이크로 성형 공정을 적절한 구성방정식을 적용해서 열-구조 연성 유한요소해석을 수행하는 연구가 일부 진행 중으로, 그림 8은 상용 ABAQUS 적용 마이크로 기어 단조 공정에서의 국부 전단 변형에 의한 Damage fracture 발생 가능성에 대한 해석 결과이다^[28]. 보고에 따르면 구성 방정식은 ‘초기 과잉 공극이 열적으로 이미 평형 상태’이며 또한 과냉 액상 영역에서 비정질 합금이 ‘균일 변형’ 거동을 따르는 가정 하에서 수립한 것으로, 따라서 과냉 액상 영역에서 변형 및 열에너지 투입에 의한 미세 조직 변화와 연계한 비정질 합금 마이크로성형 해석 기술 확보가 추가적으로 연구되어야 할 것으로 판단된다.

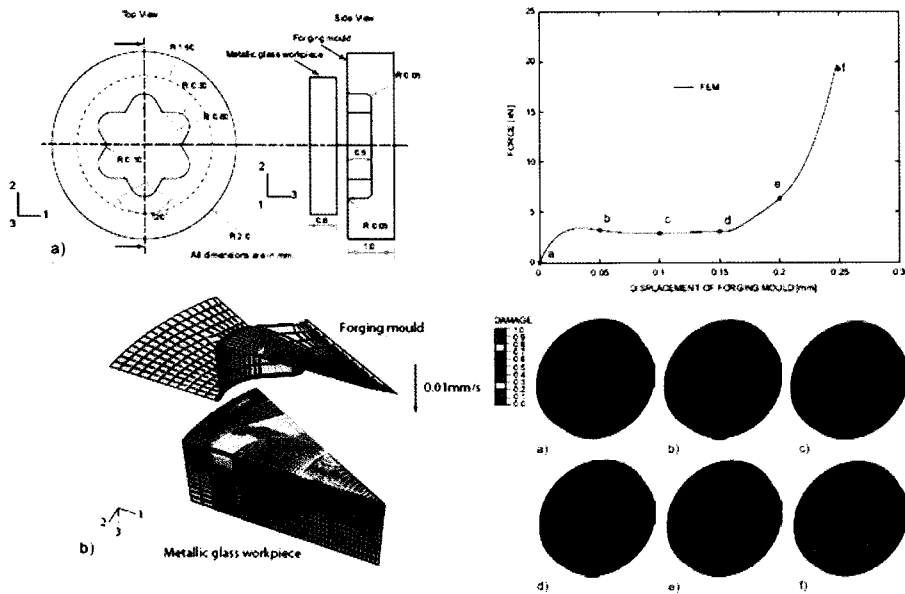


그림 8. Vitreloy-1 벌크 비정질 합금 마이크로기어 성형 유한요소 해석 예^[26]

2.3.2 블로우 성형 (Blow molding)

일반적인 압축 몰딩법의 경우 마찰 및 높은 압력 조건에 직면하게 되는 반면, 블로우 몰딩 법을 적용하면 마찰을 최소화하면서 $10^{-2} \sim 1 \text{ s}^{-1}$ 의 비교적 빠른 변형률 속도 조건에서 짧은 노출 시간에 미세 구조 변화를 최소화하면서 정형 성형이 가능하다. Yale 대학의 Schroers 교수팀에 따르면 $\text{Zr}_{44}\text{Ti}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{25}$ 벌크 비정질 합금의 경우 수천 % 이상의 변형률을 과냉 액상 영역에서 구현할 수 있으며, 60초 이내의 짧은 과냉 액상 영역에서의 노출 시간동안 비정질 단상의 점성 유동 특성을 활용하여 충분한 정형 성형이 가능하다는 사실을 유한 요소 해석 및 실제 블로우 몰딩 성형 실험을 통해 그림 9와 같이 증명한 바 있다^[1].

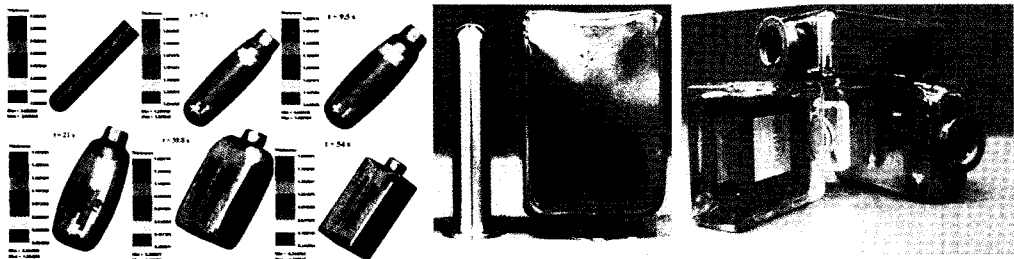


그림 9. $\text{Zr}_{44}\text{Ti}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{25}$ 벌크 비정질 합금 blow molding 유한요소 해석 및 실제 성형 실사^[1]

2.3.3 압출 (Extrusion)

$\text{Ti}_{43.3}\text{Zr}_{21.7}\text{Ni}_{7.5}\text{Be}_{27.5}$ 벌크 비정질 단상 합금의 실제 압출 실험 결과와 전산모사를 통해 얻은 최종 시편의 기하학적 형상은 표 1과 같고, 성형이 잘되는 조건과 그렇지 못한 조건 그리고 압출이 되다가 완전히 압출되지 못하고 로드 값이 한계에 이르는 조건을 모두 잘 재현하고 있음을 확인할 수 있다. 고온 압출 시험시의 하중-변위 곡선을 비교해 보면 그림 10과 같다. 반면 전산모사 결과와 실제 압출 시험에서의 하중-응력 곡선을 비교해 보면, 약간 다른 형상을 나타내고 있다. 전반적으로 압출 시험에서 나타난 그래프의 경우, 초기에 응력이 서서히 증가하다가 기울기가 바

편 후 계속적으로 그 기울기를 유지하면서 응력이 증가한다. 반면, 전산모사를 통해 얻은 곡선의 경우, 응력의 기울기가 변하는 것까지는 비슷한 경향을 보이지만 변위가 1.45mm에 이르게 되면 응력은 증가하지 않고 일정한 값을 보인다. 그 후 결정화의 여부에 따라 기울기가 다시 증가하거나 일정하게 유지된다. 이러한 차이는 압출 시험과 시물레이션에서의 근본적인 차이로부터 발생하는데, 재료와 하부 다이의 마찰 증가가 주요 원인으로 작용한다. 향후 이와 같은 차이점을 보완함으로써 평형상 합금에서와 동일하게 비정질 합금에서도 전산모사가 성형성을 예측하는 데에 매우 유용한 수단이 될 수 있을 것으로 판단된다^[29].

표 1. 구성모델에 의한 압출 전산모사 결과와 실험 결과와의 비교

385 °C		390 °C				400 °C		
Punch speed (mm/s)								
18×10 ⁻⁴	6×10 ⁻³	6×10 ⁻³	12×10 ⁻³	18×10 ⁻³	30×10 ⁻³	6×10 ⁻³	18×10 ⁻³	6×10 ⁻²

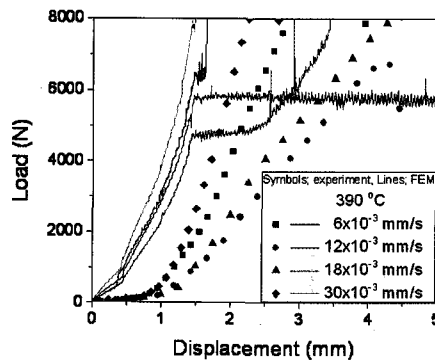


그림 10. 400°C에서 압출된 Ti계 벌크 비정질 합금의 하중-변위 곡선

그림 11(a)는 Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ 벌크 비정질 합금의 변형 유기 미세 조직 변화를 감안한 과냉 액상 영역에서의 파워 분산 효율 기반 공정 지도로, 빨간색 선은 해당 비정질 단상 합금의 열분석을 통해 얻은 등온 결정화 개시 시간의 온도에 대한 함수로, 해당 선 아래 영역에서는 열처리만으로도 결정화가 발생하게 된다. 또한 파워 분산 효율이 0.8 이상으로 높은 영역에서 건전한 성형이 이루어질 것을 감안하면, 해당 비정질 합금은 회색 빛금으로 표현된 영역에서 최적화된 결정화 유기 취성 없이 건전한 온간 성형이 가능할 것으로 예측할 수 있다. 그러나 실험실적인 압출 실험을 수행해 보면, 실제로 계면 크랙이나 파단 없이 연속적인 압출이 가능한 영역은 그림 11(a)의 파란색 빛금친 영역, 즉

공정 지도상의 최상단으로 천이하게 된다. 또 다른 예로 그림 11(a)의 오렌지색으로 표시된 조건에서 열처리만을 수행했다면 발생하지 않았을 결정화가 실제 압출 실험 후 XRD 분석 결과 그림 11(b)와 같이 발생하여, 과냉 액상 영역에서의 변형 유기 결정화가 실제로 발생함을 확인할 수 있다.

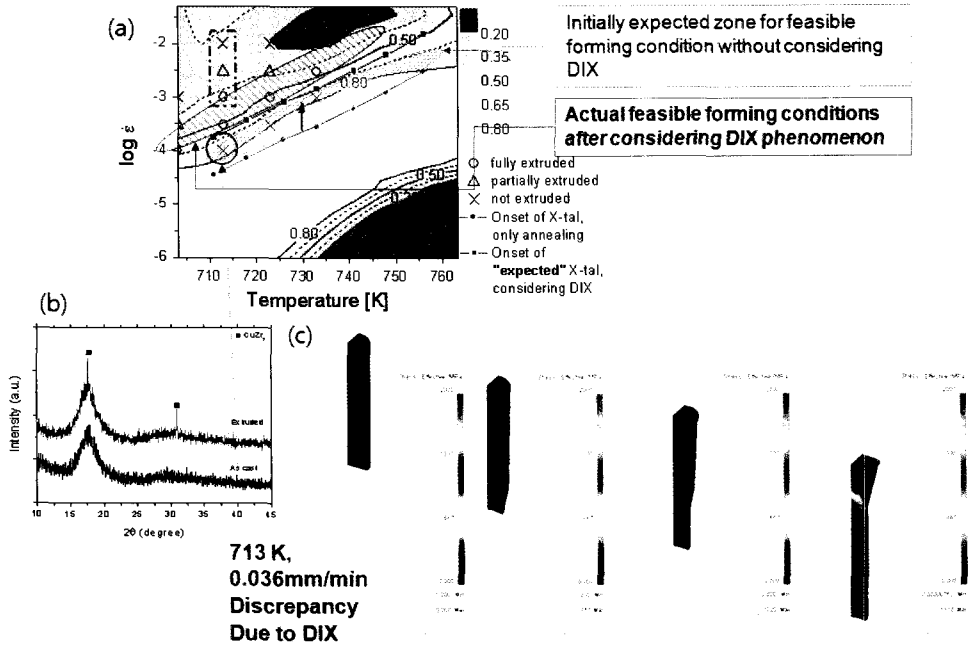


그림 11. (a) Cu-Zr-Al 벌크 비정질 합금 온간 성형 공정 지도 (b) XRD 분석 및 (c) 연속체 기반 온간 압출 유한 요소 해석 결과: 응력 분포

2.3.4 나노 성형(Nano-forming)

비정질 합금의 뉴턴 점성 유동을 이용해 top-down 방식으로 나노사이즈의 성형 또한 가능하다. 예를 들어 그림

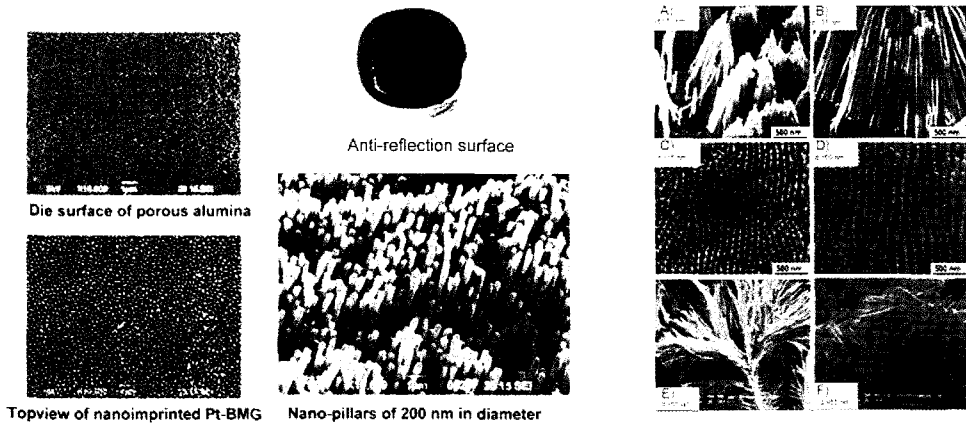


그림 12. 과냉 액상 영역에서의 점성 유동 특성을 이용해 나노 성형된 (좌) Pd-Cu-P 비정질 합금의 나노필러 형상^[30] (우) Pd-Cu-Ni-P 비정질 합금 나노와이어 및 나노로드 형상^[31]

12의 좌측과 같이 다공체 알루미늄을 일종의 금형으로, 과냉 액상 영역에서 Pd-Cu-P 비정질 합금의 다이 단조 프레스를 수행해, 직경 200nm, 길이 약 5 μ m의 Nanopillar를 형성, 반반사(Anti-reflection) 표면을 가지는 물질로 응용이 시도되고 있다^[30]. 또한 나노임프린트의 몰드 소재로 적용 중인 실리콘, 석영, 알루미늄 등의 경우 압축 강도가 1000MPa 전후인데 반해 일반적인 비정질 합금의 강도는 유리 천이 온도 이하에서 이보다 높다. 더불어 약간의 공정 온도 상승만으로도 과냉 액상 영역에서는 몰딩이 가능할 정도로 전·연성이 급격히 확보된다. 이 두 가지 특징을 결합하여 나노임프린트 성형을 위한 새로운 고강도/장수명 몰드 및 몰딩 소재로 적용되고 있다^[1]. 그림 12 우측은 이와 같은 나노임프린트 몰드를 적용, Pt-Cu-Ni-P 4원계 비정질 합금으로 제조한 직경 13~35nm, Aspect ratio 50 이상의 나노와이어(Nanowire) 및 Aspect ratio 5 이상의 나노로드(Nanorod)이다^[31]. 이와 같은 Top-down 방식의 나노 성형 기술을 응용해 벌크 비정질 합금의 바이오칩의 Cell medium, 전극 소재 등으로의 적용 또한 타진되고 있다^[27].

표 2. 벌크 비정질 합금 적용 각종 성형품 제조 공정 기술 및 특징^[1]

공정	크기	형상	공정 성숙도	표면 처리 / 수치 정밀도	비고
압축 및 사출 몰딩	mm ~ cm	Undercuts open	R&D, 중	Very good / Good	Mold release; Mold wear due to high required forming pressures can be combined with surface patterning <1mm.
블로우 몰딩	10 mm ~ 10 cm	Hollow, undercuts; Low symmetry	R&D, 상	Excellent / Excellent	Most versatile shapes possible. Can be combined with joining and surface patterning <10mm. Size is limited by the maximum casting thickness of pre-shape only.
온간 압연	mm ~ 10 cm	Sheets	R&D, 하	Good / Moderately good	Temperature-control critical; Aspect ratio and shape size can be increased to 1 in a continuous process
압출	mm ~ m	Long fixed crosssectional profile, hollow	R&D, 하	Good / Moderate	Swelling 15% has to be considered; Sharp corners round of
마이크로 임프린팅 / 엠보싱	μ m ~ mm	Surface patterning	R&D, 일부 상업화	Very good / Good	Typically disposable molds; Can also be combined with compression molding, hot-rolling, injection molding, and blow molding
각종 미니어처	nm ~ mm		R&D, 하	Very good to excellent / Good	Combines microimprinting, scrapping and/or manipulation, and surface smoothening
나노임프린팅	<100 nm	Rods	R&D, 중	Very good / Good	Relies on BMG-mold material combinations
다이캐스팅	mm ~ 10 cm	Undercut	R&D, 일부 상업화	Moderate / Moderately good	Internal stresses, casting defects, porosity; Sliders needed for undercuts
중력주조	mm ~ 10 cm	Undercuts	R&D, 상	Good / Good	Significant reduction of casting defects over die-cast articles; Sliders needed for undercuts

3. 결 론

비정질 합금의 낮은 임계 냉각 속도, 정형 주조 뿐 아니라 뉴턴 점성 유동을 응용한 정형 성형 특성을 적용하여 그 응용 분야가 현재의 기술 수준인 10nm ~ 10cm의 기하학적 크기 범위를 다루는 마이크로/나노 성형, 압출, 블로우 몰딩 등의 분야로 표 2와 같이 확장되고 있으며, 그 크기가 양 극단으로 확장됨에 따라 응용 분야도 추가로 확대될 것으로 전망된다. 이 때 비정질 합금의 구조 완화 및 결정화로 대표되는, 성형품의 물성 변화를 야기할 미세 조직을 제어하기 위해서는 구조 완화 및 결정화의 속도론을 학문적으로 이해함과 동시에 거시적인 최적 공정 변수를 도출하여야 한다. 즉 비정질 합금 정형 성형시 변형 속도 향상 및 공정 온도 저하 등을 미세 조직 변화 없이 혹은 원하는 미세 조직을 확보함과 동시에 구현할 수 있는, 에너지 효율적이고 환경 친화적인 공정 조건 도출을 위해 향후 미시적인 구조 제어와 연계된 비정질 합금 성형 해석 기술 개발이 수반되어야 할 것이다.

❁ 참고 문헌

- [1] J. Schroers, Processing of bulk metallic glass, *Advanced Materials*, 22 (2010) 1566–1597.
- [2] F.R.N. Nabarro, *Theory of crystal dislocations*, New York, Dover Publications, (1987).
- [3] F. Spaepen, A Microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses, *Acta Metallurgica*, 25 (1977) 407–415.
- [4] A. Argon. Plastic deformation in metallic glasses, *Acta Metallurgica*, 27 (1979) 47–58.
- [5] K.M. Flores, D. Suh, P. Asoka-Kumar, P.A. Sterne, R. Howell, R.H. Dauskardt, Characterization of free volume in a bulk metallic glass using positron annihilation spectroscopy, *J. Mater. Res.*, 17 (2002) 1153.
- [6] C. Nagel, K. Ratzke, E. Schmidtke, J. Wolff, U. Geyer, F. Faupel, Free volume changes in the bulk metallic glass $Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ and the undercooled liquid, *Phys. Rev. B*, 57 (1998) 10224.
- [7] J. Li, X. Gu, T.G. Hufnagel, Using fluctuation microscopy to characterize structural order in metallic glasses, *J. Microscopy and Microanalysis*, 9 (2003) 509–515.
- [8] K.S. Lee, J.H. Lee, J. Eckert, On the structural relaxation of bulk metallic glass, *Intermetallics*, 17 (2009) 222–226.
- [9] E. Pekarskaya, C.P. Kim, W.L. Johnson, In-situ transmission electron microscopy studies of shear bands in a bulk metallic glass based composite, *Journal of Materials Research*, 16 (2001) 2513–2518.
- [10] L. Jing, F. Spaepen, T.C. Hufnagel, Nanometre-scale defects in shear bands in a metallic glass, *Philosophical Magazine A*, 82 (2002) 2623–2630.
- [11] H. Kato, K. Yubuta, D.V. Louzguine, A. Inoue, H.S. Kim, Influence of nanoprecipitation on strength of $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ glass containing μm -ZrC particle reinforcements, *Scripta Materialia*, 51 (2004) 577–581.
- [12] J.K. Lee, S.H. Kim, W.T. Kim, D.H. Kim, Precipitation of the icosahedral phase in amorphous $Zr_{65}Cu_{17.5-x}Al_{7.5}Ni_{10}Ag_x$ ($x=0, 2.5, 5, 7.5$ and 10) alloys, *Metals and Materials International*, 7 (2001) 187–190.
- [13] H. Choi-Yim, R. Busch, U. Köster, W.L. Johnson, Synthesis and characterization of particulate reinforced $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ bulk metallic glass composites, *Acta Materialia*, 47 (1999) 2455–2462.
- [14] R.D. Conner, R.B. Dandliker and W.L. Johnson, Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ metallic glass matrix composites, *Acta Materialia*, 46 (1998) 6089–6102.
- [15] H-J. Jun, K.S. Lee, C.P. Kim and Y.W. Chang, Temperature effects on mechanical properties,

- deformation behavior and formability of Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Nb bulk metallic glass composite, *Metals and Materials International*, 14 (2008) 297-306.
- [16] Q.K. Li, M. Li, Free volume evolution in metallic glasses subjected to mechanical deformation, *Materials Transactions* 48 (2007) 1816-1821.
- [17] P. Thamburaja, Length scale effects on the shear localization process in metallic glasses: A theoretical and computational study, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59 (2011) 1552-1575.
- [18] C. Su, L. Anand, Plane strain indentation of a Zr-based metallic glass: Experiments and numerical simulation, *Acta Materialia*, 54 (2006) 179-189.
- [19] K.S. Lee, Y.W. Chang, Extrusion formability and deformation behavior of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass in an undercooled liquid state after rapid heating, *Materials Science and Engineering A*, 399 (2005) 238-243.
- [20] H.-J. Jun, K.S. Lee, Y.W. Chang, Boss formability of a Zr-based bulk metallic glass, *Intermetallics*, 17 (2009) 463-470.
- [21] F. Spaepen, A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses, *Acta Metallurgica*, 25 (1977) 407-415.
- [22] H.S. Kim, Fictive stress model based finite element analysis for bulk metallic glasses at and elevated temperature, *Metals and Materials International*, 10 (2004) 461-466.
- [23] Q. Yang, A. Mota, M. Ortiz, A finite-deformation constitutive model of bulk metallic glass plasticity, *Computational Mechanics*, 37 (2006) 194-204.
- [24] H.-J. Jun, K.S. Lee, S.C. Yoon, H.S. Kim, Y.W. Chang, Finite-element analysis for high-temperature deformation of bulk metallic glasses in a supercooled liquid region based on the free volume constitutive model, *Acta Materialia*, 58 (2010) 4267-4280.
- [25] M. Bletry, P. Guyot, Y. Brechet, J. J. Blandin, J. L. Soubeyroux, Homogeneous deformation of bulk metallic glasses in the super-cooled liquid state, *Materials Science & Engineering A*, 387-389 (2004) 1005-1011.
- [26] L. Anand and C. Su, A constitutive theory for metallic glasses at high homologous temperatures, *Acta Materialia*, 55 (2007) 3735-3747.
- [27] A. Inoue, A. Takeuchi, Recent development and application products of bulk glassy alloys, 59 (2011) 2243-2267.
- [28] R. Ekambaram, P. Thamburaja, Nikabdullah, Shear localization and damage in metallic glasses at high homologous temperature, *IJSCS* 1 (2009) 15-29.
- [29] H.-J. Jun, K.S. Lee, Y.W. Chang, Deformation behavior and formability of a Ti-Zr-Ni-Be bulk metallic glass within supercooled liquid region, *Intermetallics*, 18 (2010) 1537-1543.
- [30] NEDO Press Release. Development of new fabrication techniques for magnetic storage media for hard disk; August 5, 2009. <<http://app3.infoc.nedo.go.jp/informations/koubo/press/EF/nedopress.2009-08-05.1932691660/>>.
- [31] G. Kumar, H.X. Tang, J. Schroers, Nanomoulding using thermoplastic forming with bulk metallic glass, *Nature*, 457 (2009) 868-872.



이 광 석

- 재료연구소 융합공정연구본부 선임연구원
- 관심분야 : 비정질 합금 제조 및 평가, 금속 고온 변형, 이종/하이브리드 금속 접합소재
- E-mail : ksl1784@kims.re.kr



전 현 준

- 포항산업과학연구원 비정질소재연구단 선임연구원
- 관심분야 : 비정질 소재, 합금설계, 기계적 성질 성형성, 모델링, 전산모사
- E-mail : hjjun@nist.re.kr