

마이크로 단조법에 의한 Zr 계 벌크비정질 합금의 미세패턴 성형 연구 A Study on the Micro Pattern Forming of Zr base BMG by Micro Forging

*정영기¹, 정하국¹

*Y. G. Jeong(ygjeong@kitech.re.kr)¹, H. G. Jeong¹

¹ 한국생산기술연구원 신기능소재팀

Key words : Micro Pattern Forming, Bulk Metallic Glass(BMG), Micro Forging

1. 서론

최근 들어 나노 구조 재료들에 대한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있는데, 구조용 나노 구조소재로서는 벌크 비정질 합금이 부각되고 있다. 최근의 부단한 연구들을 통하여 비정질 형성능이 우수한 여러 가지 벌크 비정질 합금들이 개발되어 왔다. [1] 한편, 미세 부품 성형 시 부품의 소형화로 인해 소재 유동 응력, 재료의 이방성(anisotropy) 및 연성 등이 일반 벌크 재료와는 다른 특성을 나타내며, 마이크로 부품의 성형 한계 역시 결정립 크기와 같은 재료의 미세조직에 의존하게 된다. 뿐만 아니라 부품의 크기 등에 따라 재료의 유동 거동이 달리 요구되기 때문에 새로운 재료의 개발과 더불어 미세조직 제어 등을 통한 재료의 적절한 개량이 중요한 이슈가 될 수 있다. 이런 측면을 필두로 나노 구조재료를 비롯하여 결정립이 없는 벌크 비정질 합금은 극미세 부품 성형에 적용 가능성에 대해서 보고가 이루어지고 있다. [2] 과냉각 액상 영역에서 벌크 비정질 합금은 비교적 빠른 변형속도에서도 유사 초소성(superplastic-like) 특성을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 이러한 특성은 비정질 합금 변형이 고분자의 변형과 유사한 뉴턴 점성 유동(Newtonian viscous flow) 거동을 나타내기 때문이다. 벌크 비정질 합금의 경우 일반적으로 고분자 소재 보다는 훨씬 큰 점성도(viscosity)를 갖지만 적절한 응력과 온도 제어를 통해 극미세 부품의 성형이 가능할 것으로 판단된다. 이에 본 연구에서는 극미세 부품 성형을 위한 마이크로 패턴 성형에 관한 연구를 하였다. 지르코늄기 벌크비정질합금을 판상형태로 제조하여 미세형상금형을 사용하여 마이크로 단조성형을 수행하였다. 성형온도 및 하중, 성형시간 등의 성형변수의 변화에 따른 벌크비정질합금의 마이크로 패턴 성형성에 대한 최적성형조건에 대한 실험을 하였다.

2. 실험 방법

먼저 squeeze casting 법을 이용하여 약 0.8~1mm 두께의 $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 벌크 비정질 합금 판재를 제조하였으며, 제조된 벌크 비정질 합금 판재는 시편을 채취하여 판재의 결정화도를 평가하기 위해서 X-ray diffraction(XRD) 및 투과전자현미경(HRTEM)을 통해 합금 내에 나노 결정을 포함하지 않는 fully amorphous 구조임을 확인하였다. 그리고, 지르코늄기 벌크 비정질 합금의 고온 인장 시험을 통해 초소성 특성이 발현되는 조건을 측정하여 성형 시험의 공정조건의 기초 자료로 활용하였다. 마이크로 패턴 성형 실험을 하기 위하여 그림 1 과 같은 마이크로 단조 성형장치를 이용하였다. 성형장치는 시편에 하중을 가하는 하중 제어시스템으로 컨트롤되며 0.2kN~30kN 하중 범위를 갖고 있으며, 온도는 할로젠 가열방식으로 약 0.5degC/sec 로 승온되며 약 2degC 이내의 온도 보정치를 나타내어 온도의 변화에 매우 민감한 비정질 합금에 적합한 장치를 준비할 수 있었다. 열간 성형시 시편의 산화방지와 공기 중에 포함된 결정화의 영향을 최소화하고자 진공환경에서 실시하였다. 마이크로 패턴 성형을 위해서 치수 정밀도가 우수한 반도체 공정인 포토리소그래피(Photolithography) 공정을 통한 마이크로 패턴 금형을 제작하였다. 마이크로 패턴은 단결정 Si wafer(음각)를 선폭 20 μ m, 깊이 15 μ m, 간격 35 μ m 패턴의 마

이크로 groove 형상으로 제작하였다. 아래 그림 2 는 제작된 금형의 평면 및 측면 V-groove 금형형상을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. V-groove 모서리 끝단 부위는 shape 한 곡면 라인을 따라 가공되어, 성형한계를 확인할 수 있도록 하였다. 성형 조건은 지르코늄기 벌크 비정질 합금의 유리전이온도(Tg)와 결정화개시온도(Tx) 사이의 과냉각 액상 영역구간(ΔT_x)인 696K~753K 의 온도 범위의 성형 온도 구간으로 설정하였으며, 성형 하중 및 유지시간의 성형 공정변수의 변화에 따른 마이크로 패턴의 전사능을 관찰하였다.

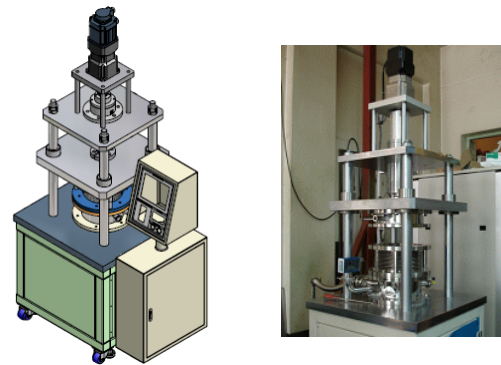


Fig. 1 Equipment for micro forging system

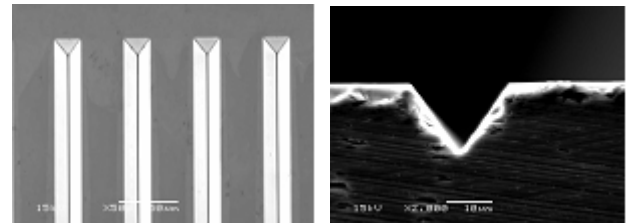


Fig. 2 Sem image of v-groove micro pattern

3. 결과 및 고찰

그림 3 은 지르코늄기 벌크 비정질 합금의 고온인장 시험 결과를 나타낸 결과이다. 벌크 비정질 합금의 유리전이온도가 시작되는 696K 온도에서 초소성이 특성 발현되는 것을 확인할 수 있다. 다양한 변형속도에서 시험한 결과 변형속도가 증가할수록 변형률이 증가하는 조건을 확인할 수 있었다. 약 수분 이내의 초소성이 시작되는 구간에서 매우 낮은 유동응력을 나타내는 것을 고려할 때 마이크로 성형 시험 시 성형속도에 따른 총 승온시간이 매우 중요한 공정 변수로 작용될 것으로 판단된다. 고온 인장 그래프에서 일정 시간을 넘겼을 때에는 유동 응력이 증가하므로 금형손상 또는 비정질 합금의 불균일 성형을 야기할 것으로 예상된다. 이런 현상의 원인으로 Kawamura 등은 isothermal annealing 을 통해 결정화에 이르는 시간(DSC 측정)을 온도의 함수로 나타낸 T-T diagram 에 의하면 온도가 높을수록 결정화는 빨리 진행되며, 696K 에서 최대한 fully amorphous 를 유지할 수 있는 시간은 약 1700 초인데, 기존에 실험 조건에서 샘플을 가열하고 유지하는데 걸리는 시간 (840-900 초)과 응력 최소점까지의 인장 테스트 시간(180-240 초)을

더하면 1020-1140 초로 1700 초보다는 작다. 그러나 변형 중 일어나는 결정화는 static annealing의 경우에서 보다 촉진된다는 보고가 있으므로 응력 최소점 이후의 가공정화는 결정화와 관련 있을 가능성이 높은 것으로 생각된다. 그러므로 보다 건전하고 수월한 성형을 위해서는 급형의 형상에 따른 최적화 된 공정조건을 찾는 것이 매우 중요함을 생각할 수 있다.

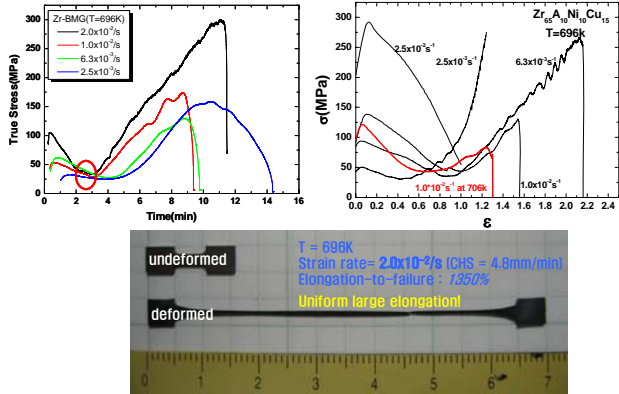


Fig. 3 Superplasticity of $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ Bulk Metallic Glass

그림 4는 마이크로 단조 실험의 공정조건에 대해서 나타난 성형도이다. 성형 하중의 변화, 하중 유지 시간의 변화 및 벌크 비정질 합금의 점성도를 높게 하기 위해 목표 온도의 유지시간의 증가를 고려한 경우, 그리고 유리전이 온도 및 초소성 특성에 따른 성형온도의 증가의 영향을 고려한 경우를 나타낸 것이다.

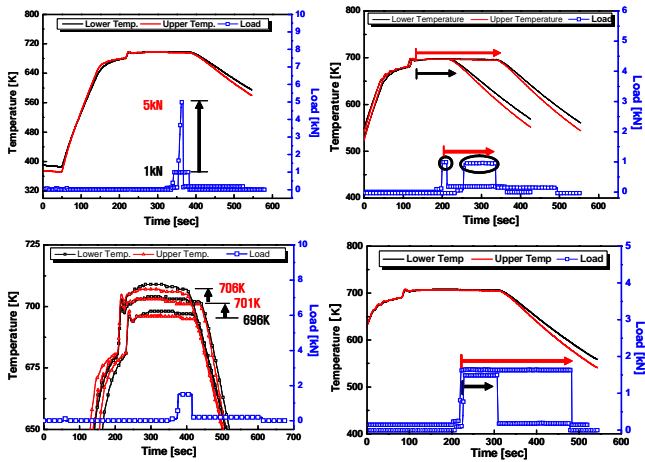


Fig. 4 Process parameter for micro pattern forming

그림 5는 Si 급형에 전사된 마이크로 패턴을 나타낸 것이다. 지르코늄기 벌크 비정질 합금의 초소성 온도인 696K에서 1kN의 하중을 인가하여 성형한 결과 최종 v 계곡 끝까지는 성형량이 부족했으며, 같은 온도에서 성형하중을 5kN으로 높였을 때에는 성형도중 Si 급형의 파손으로 성형이 건전하게 이루어지지 않았다. 반면 약 20K 상승한 온도에서는 v-groove의 모서리까지 채워지는 full filling이 이루어졌음을 확인할 수 있다. 전사된 성형 결과를 표 1에 정리하여 공정 조건에 따른 성형 도표로 정리해 보았다.

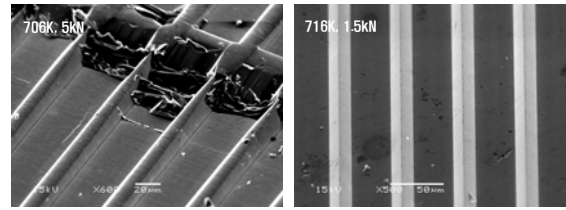
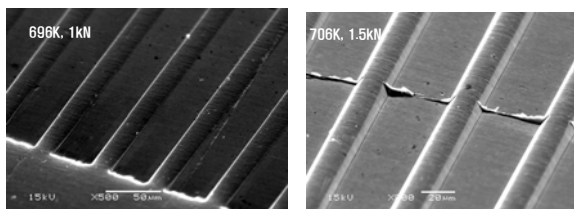


Fig. 5 Sem image of v-groove micro pattern after micro forging

Table 1 Finding optimum condition of micro forming

Temp.	696K	701K	706K	716K
0.5kN	X	X	△	-
1kN	△	△	△	-
1.5kN	-	△	△ (○) [†]	○
5kN	-	-	X	△ [†]

[†] mold failure △ un-filling ○ complete

그림 6은 성형된 비정질합금 시험편의 결정화도를 평가하기 위하여 XRD 및 DSC를 이용하여 성형 전후의 시편을 측정, 도시한 그래프이다. XRD 결과 ZrO_2 산화막으로 분석되는 peak을 제외하고, 38° 부근의 전형적인 Halo peak를 나타냄으로 비정질 상태를 잘 유지하고 있었으며, DSC 결과에서도 결정화도에 따라 heat flow 변화가 발생하였고, 이들 heat flow 차이가 미세 결정의 형성에 기인하였다. DSC 측정 data로부터 성형 전후의 결정화도를 계산한 결과로 696K 성형 후, BMG 합금은 약 3%의 결정화가 이루어졌으며, 716K 성형 후에는 약 7%의 결정화도를 나타내었다.

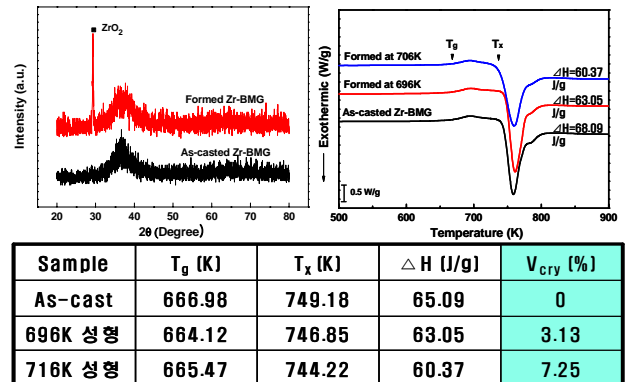


Fig. 6 Crystallinity variation of deformed sample

4. 결론

지르코늄기 벌크비정질합금은 696K 이상의 온도에서 과냉각 액상 구간에서 적합한 성형이 가능했으며, 성형온도 및 하중 등의 공정조건에 따라 민감한 성형능을 나타내었다. 성형된 벌크 비정질 합금은 온도 및 변형에 따라 결정화가 다르게 발생하였으며 최대 7%의 결정화가 일어났음을 확인할 수 있었다.

후기

본 연구는 차세대비정질연구사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- Johnson, W. L., "Bulk amorphous metal : An emerging engineering material", JOM, **54**, 40-43, 2002
- Saotome, Y., Hatori, T., Inoue, A., "Superplastic micro/nano-formability of $La_{60}Al_{20}Ni_{10}Co_5Cu_5$ amorphous alloy in supercooled liquid state," Mater. Sci. Eng., **A304-306**, 716-720, 2001