

Cu-Zr-Ti 비정질 합금에서의 비정질 및 나노 결정립 관찰

장혜정, 박은수, 김도향

연세대학교 금속공학과

1. 서론

1990년을 전후하여 deep eutectic 거동을 보이는 다양한 다성분계 합금에서 구성성분의 적절한 선택에 의하여 10-100 K/s의 느린 임계냉각속도를 갖는 bulk metallic glass forming alloy가 개발되었다. 이러한 새로운 bulk metallic glass forming alloy들에는 Mg-TM-Ln, Ln-Al-TM, Zr-Al-TM, Hf-Al-TM, Ti-Zr-TM 등이 있으며, 이들에 의해서 10-30 mm 의 범위를 갖는 glass rods, bars, strips 들이 실제로 만들어졌다. 특히 이후 bulk metallic glass forming alloy에 대한 연구는 더욱 활발해져서 최근에는 Fe계, Co계, Ni계, Cu계 등으로 그 영역을 확장해가고 있다. Cu계 비정질 합금에 대한 연구는 우수한 비정질 형성능을 가지는 Cu-Zr-Ti 삼원계[1]에서 Cu rich 영역에 대한 연구를 통해서 주목을 받기 시작하여, 최근들어 Cu-Zr-Al [2], Cu-Zr-Ti-M (M=Y, Be, Ni, Nb and Ta) [3-6] 등의 다양한 합금 조성에서 새로운 Cu-기 벌크 비정질이 보고되고 있다. Cu-Ti-Zr 합금계의 경우, 삼원계임에도 $Cu_{60}Ti_{30}Zr_{10}$ 합금에서 XRD와 DSC 분석을 통해서 4 mm의 우수한 비정질 형성능을 가지는 것으로 보고되어졌으나, 최근 들어 Kasai et al.[7]과 Jiang et al.[8]이 TEM을 사용하여 Cu-Zr-Ti 리본 시편에 대해 분석을 행한 결과 급속응고 시편에도 수 nm의 결정상을 포함하여 완전한 비정질상이 아닌 것으로 보고되어 나노결정립의 형성 및 비정질 형성능에 대한 논란이 가중되고 있다. 따라서 본 연구에서는 Cu-Zr-Ti의 미세구조를 면밀히 분석하고 이 합금 조성의 비정질 형성능을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 모합금은 Cu (99.9 %), Zr (99.9 %)와 Ti (99.9 %)를 Arc melting 법에 의해 합금하여 $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ 의 조성으로 제조하였다. Arc 용해 중에 합금성분의 편석을 줄이기 위해 시료를 반전시키면서 3회 반복해서 용해하였다. 이 모합금을 적당한 크기로 분쇄한 것을 단롤형 멜트스피닝법을 이용하여 두께가 약 45 μm , 폭이 약 2 mm의 리본상으로 제조하였다. 제조되어진 합금의 벌크 비정질화를 위하여 Injection Casting 법을 이용하였으며, 이를 통하여 합금의 비정질 형성능을 평가하였다. Injection Casting 법에 의해 시료는 고순도 아르곤 분위기 하의 고주파 유도코일에서 용해된 후 일정한 injection 압을 통해 수냉되어지고 있는 구리몰드에 충전되어 65 mm의 일정한 길이를 가진 cylindrical sample 들을 1~3 mm 로 직경을 변화시켜가며 금형주조하였다.

준비된 시편들의 비정질화 거동은 X-선 회절기(Rigaku, CN-2301), 시차열분석기(Differential scanning calorimeter), 그리고 High Resolution Neutron Diffraction (HANARO, KAERI)를 이용하여 조사하였다. 또한 각 시편의 국부적 농도 변화와 미세구조 분석을 위하여 3DAP-FIM(NIMS, Japan)과 HRTEM (JEOL 2010 F)을 사용하였다. 특히, TEM 시편 제조시의 다양한 환경변인을 제거하고 적절한 TEM 시편을 준비 방법을 알아내기 위하여 Electro chemical jet polishing 법과 ion milling 법을 모두 시도하였다. 사용된 etchant는 10~20 % perchloric acid or nitric acid + ethanol 이었으며 실험 온도는 -35℃였다. 그리고 이온 밀링은 Gatan PIPS 691의 경우 2.6 KeV/5 mA에서 입사각도를 4~6°로 조정하였고, Fishione 1010의 경우는 5 KeV/6 mA에서 8°의 입사각을 주었다. 밀링 도중 국부적인 온도 증가에 따른 비정질 시편에의 영향을 최소화하고자 액체 질소로 냉각시켜 시편의 커다란 온도 변화가 일어나지 않도록 제어하였다. 또한 시편의 국소적인 조성 변화 및 산화 여부를 확인하기 위하여 EDS (Oxford, 6498) 분석도 병행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 3DAP-FIM 분석을 통해서 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 리본시편이 국부적으로 커다란 조성변화가 없는 양호한 비정질 상태임을 확인하였다. 그리고 XRD 분석을 통해서 확인할 수 없었던 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 합금의 비정질 형성능은 상대적으로 더 커다란 분해능을 가지는 HRND 분석을 통해 확인할 수 있었다(Fig. 1). 리본 시편과 지름 1, 2 mm 봉상 시편의 경우 HRND 분석 결과 $2\theta=49.5^\circ$ 에서 8.2° 의 반가폭을 가지는 halo pattern이 관찰되었으나, 3 mm 봉상시편의 경우는 결정상의 회절 피크가 halo pattern과 겹쳐져서 나타남으로서 최대 2 mm 까지 벌크 비정질화가 가능함을 알 수 있었다. 이러한 경향은 DSC 열분석 결과, 리본과 1, 2 mm 봉상 시편의 경우 $T_g=724$ K, $T_x=745$ K, $\Delta H=-50$ J/g로서 모두 유사한 값을 보였으나, 3 mm 봉상 시편의 경우 비정질 내에 결정상의 형성으로 인해 T_g , T_x 가 변화하는 것을 통해서도 확인할 수 있었다.

이러한 결과는 HRTEM 분석을 통해서도 확인할 수 있었다 (Fig. 2). 먼저 리본 시편을 분석한 결과 완전한 비정질상태임을 확인할 수 있었으나 (Fig. 2(a), (b)), 3 mm 시편의 경우 10~15 nm 크기의 나노 결정립들이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다 (Fig. 2(c)). 위의 결과들로부터 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 합금은 최대 2 mm 까지 벌크 비정질화가 가능함을 알 수 있었다. 그리고 회절 패턴 분석 결과 링 패턴의 d 값이 HRND에서 관찰되는 피크 값과 일치하는 것을 확인할 수가 있었으나, Cu-Zr-Ti 합금에서 기존에 알려진 안정상 또는 준안정상과는 일치하지 않았다.

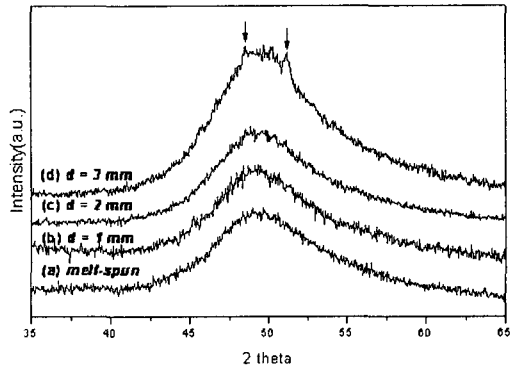


Fig. 1. HRND patterns obtained from the melt-spun and injectioncast (diameter: 1, 2 and 3 mm) $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ alloy samples.

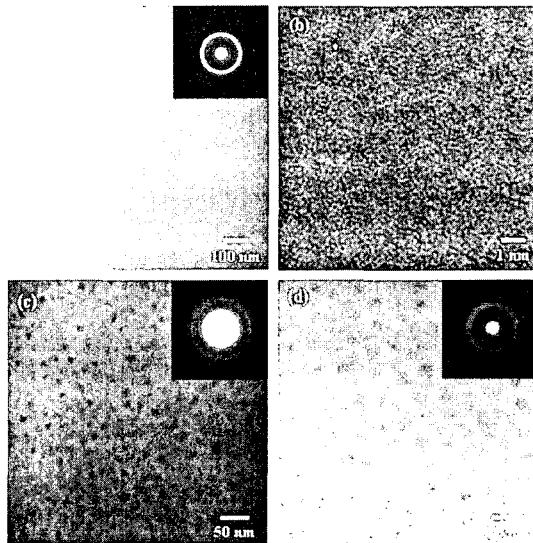


Fig. 2. TEM bright field images and corresponding SADPs obtained from $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ (a),(b) the melt spun ; (c) the injection cast (diameter : 3 mm) and (d) the melt spun which was left in air at room temperature for 1 hr before the examination in TEM.

특히, TEM 시편 준비 과정에서 Cu-Zr rich 비정질 합금의 경우 산소에 의한 산화영향이 크다는 것을 알 수 있었다. Fig. 2(d)는 이온 밀링으로 thin foil을 만든 후 대기중에서 1 시간 노출한 후의 시편에 대한 (HR)TEM 분석 결과이다. HRTEM 분석을 통해서 비정질 기지 내에 나노 결정립이 생겨있음을 관찰할 수가 있었고, 회절패턴에서도 링패턴을 분명히 볼 수가 있었다. 대기중에 장시간 노출한 시편에서 얻은 회절패턴 분석에 의하면, 나노 결정립은 Cu 산화물인 Cu_2O or CuO 이었으며 EDS를 통해 확인한 결과 비정질 matrix에 비해 산소 함량이 높은 것을 알 수 있었다. 이를 통해 Cu-Zr rich 비정질 합금의 경우 TEM시편의 제조시 산소에 의한 산화를 방지하기위한 특별한 주의가 요구됨을 알 수 있었다.

References

- [1] A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, Kurosaka, *Acta Mater.* 49 (2001) 2645.
- [2] T. Zhang, K. Kurosaka, A. Inoue, *Mater. Trans. JIM.* 42 (2001) 2042.
- [3] A. Inoue, T. Zhang, K. Kurosaka, W. Zhang, *Mater. Trans. JIM.* 42 (2001) 1800.
- [4] T. Zhang, T. Yamamoto, A. Inoue, *Mater. Trans. JIM.* 43 (2002) 3222.
- [5] T. Zhang, A. Inoue, *Mater. Trans. JIM.* 43 (2002) 1367.
- [6] A. Inoue, W. Zhang, *Mater. Trans. JIM.* 43 (2002) 2921.
- [7] M. Kasai, J. Saida, M. Matsushita, T. Osuna, E. Matsubara, A. Inoue, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 13867.
- [8] J. Z. Jiang, J. Saida, H. Kato, T. Ohsuna, A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4041.