

〈 論 文 〉

Al₈₅Ce₅Ni₁₀ 비정질 리본의 결정화 거동에 관한 연구

文鍾太·趙宇珉·辛奉文*·李龍鎮

홍익대학교 공과대학 재료·금속공학과

* 대전산업대학교 금속공학과

A Study on the Crystallization Behavior of Al₈₅Ce₅Ni₁₀ Amorphous Ribbon

J. T. Moon, W. M. Jo, B. M. Shin*, Y. H. Lee

Department of Metallurgical Eng. & Materials Science, Hong Ik University, Seoul 121-791

* Department of Metallurgical Eng. Dae Jon National Univ. of Technology, Dae Jon 300-717.

ABSTRACT

Since amorphous alloys have been known to have better mechanical and chemical properties than crystalline alloys of the same composition, a great number of studies on the formation of Al-based amorphous alloys have been carried out actively. However, little has been obtained about the effect of Rare-Earth metal and Transition metal addition on amorphous phase formed by melt spinning method.

This study included fabrication of amorphous alloy Al₈₅Ce₅Ni₁₀ by melt spinning methods and DTA, XRD, TEM analysis to determine crystallization behavior. Annealing treatments were carried out in Ar atmosphere under isothermal and nonisothermal conditions. The diffraction pattern of non-heated ribbons showed broad form characteristic of glass metallic alloy. The crystallization of amorphous Al₈₅Ce₅Ni₁₀ takes place eutectoidly by homogeneous formation of Al and MS-1, followed by precipitation of the Al₁₁Ce₃ and later MS-1 → Al₃Ni transformation.

1. 서 론

비정질은 최근에 신소재로서 기초 물성분야 뿐만 아니라 응용면에서도 놀랄만한 진보를 하고 있다. 일반적으로 재료의 결정 구조는 일정한 규칙성을 가지고 배열되어 있는데 이들 규칙성이 단범위에 걸쳐 형성되어 있는 것을 일반적으로 비정질 재료라 한다. 이들 비정질 재료를 얻기 위해서는 용융온도 이상의 온도에서 가열된 합금이 유리전이 온도까지 급냉되어 결정상의 핵 생성과

성장이 합금의 용융온도(T_m)와 유리전이온도(T_g) 사이 (≅0.50T_m에서 0.65T_m)의 과냉각 영역에서 억제되어야 한다. 이렇게 제조된 비정질은 비정질 특유의 장거리 질서의 결핍으로 인해, 동일 조성의 장범위 규칙성을 형성하고 있는 재료에서는 나타나지 않는 고강도, 연성 및 내식성 등의 새로운 물성이 나타나게 된다. 이러한 비정질을 제조하는 방법은 1960년대 Duwez 연구자가 Au-Si 합금을 액체 급냉법으로 제조하면서 시작되었으며 1970년대에 천이 금속에 비금속을 첨가함으로써 쉽게

비정질 합금이 형성된다고 알려지면서부터 많은 연구가들이 액체 급냉법으로 Al-based 합금을 비정질화하기 위하여 많은 시도를 하게 되었다. 이러한 결과로 인하여 결정상과 비정질상이 동시에 존재하는 영역이 Al-X(X=Si, Ge, Cu, Ni, Cr, Pd)^{1,2,3)} 2원계 합금에 존재한다고 알려지게 되었다. 균일한 Al-based 비정질상의 최초의 제조는 Al-Fe(Si, Ge) 3원계 합금에서 얻어진다 고 발표된 이후 1980년대 후반 melt-spinning 법에 의하여 제조된 약 80at% 이상의 Al을 함유하는 비정질 합금이 충분한 연성을 지닌 것이 발견된 이후 Al계 비정질에 대한 연구도 활발히 진행이 되었다. 이들 Al계에 비금속을 첨가하여 급냉 용고를 하게 되면 조성에 따라 결정상과 비정질상이 동시에 존재하는 복합상을 얻을 수가 있다^{4,5)}. 그 이후에 Al-ETM-LTM계의 3원계 합금에 있어서 좋은 연성을 갖는 많은 비정질 합금이 성공적으로 제조되어 이들 비정질 재료를 기능용 재료뿐만 아니라 구조용 재료로서 사용가능성도 나타나게 되었다^{6,7)}.

본 연구에서는 위에서 밝힌 바와 같이 비정질 합금이 동일 조성의 결정질 재료에 비하여 현저하게 큰 인성과 강도를 갖는다는 사실로부터, 저밀도의 Al을 기지로 하여 비정질 합금의 비강도를 높이고, 단상의 비정질이 얻어진다고 보고된 희토류금속 중 Ce를 5at% 그리고 천이 금속중 비정질 영역이 비교적 넓은 Ni을 10at% 첨가하여 Al₈₅Ce₅Ni₁₀ 조성의 비정질을 제조한 후, 이 비정질 재료를 등온 및 비등온 열처리를 실시한 뒤 XRD 분석을 통해 주반응기구 및 생성상을 TEM으로 분석을 하였다.

2. 실험방법

2.1 Al₈₅Ce₅Ni₁₀ 비정질 ribbon 제조

비정질 리본 제조시 사용한 melt spinner 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 실험 장치는 구리 회전롤과 모합금을 채용하기 위하여 Kanthal wire로 된 저항 가열로로 구성되어 있다. 리본 제조시 용융합금의 분사 온도를 측정하기 위하여 온도 계측기를 석영관 내부에 설치하였으며 Ar gas를 이용하여 분사하였다. 모합금 제조에 사용한 금속인 Al, Ce, Ni은 각각 99.95wt%, 99.9wt% 및 99.9wt%의 순도를 지니는 시약금을 사용하였다. 모합금 중 2.5g을 sampling하여 석영관에 장입한 후 합금의 용융 온도보다 100℃ 정도 더 가열하여 냉각률의 회전속도가 5500rpm에 달할 때 분사하였다. 모

합금 및 제조한 리본의 성분분석은 표 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical compositions of the master alloy and the as-quenched ribbon. (wt)

Composition	Al	Ce	Ni	Fe
Nominal	64.2	19.58	16.22	—
Master alloy	bal.	17.87	15.85	0.38
Ribbon	bal.	17.86	15.75	0.17

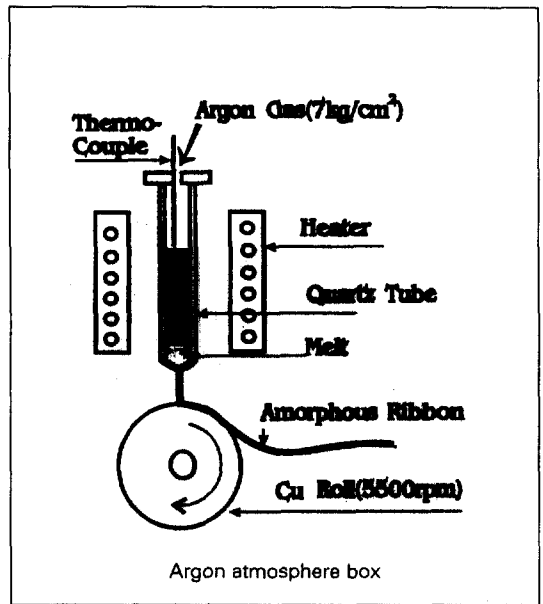


Fig. 1 The experimental apparatus used to make the amorphous ribbons.

2.2 시차열분석 및 열처리

열처리에 의하여 비정질 재료가 결정화로 진행되면 비정질 합금의 고유 성질이 상실되게 된다. 따라서 결정화가 시작되는 온도 및 발열 피크온도의 변화를 파악하는 것이 중요하다. 따라서 DTA를 이용하여 Al₈₅Ce₅Ni₁₀ 비정질 리본을 1℃~20℃/min로 하여 가열하였다. 열처리 온도 선정은 DTA 분석 결과를 이용하여 유리전이온도(T_g≒253℃) 부근이나 결정화온도(T_c)보다 낮은 온도, 결정화 발열 피크온도 범위에서 실시하였다. 시편의 열처리는 RTA의 경우 RTA(rapid thermal annealer)을 이용하여 아르곤가스 분위기하에서 실시하였다. 열처리 온도 및 시간은 200℃에서 1~5, 7, 10 시간, 237℃

에서 1, 30분, 1~5, 7, 12 시간 등은 열처리하였으며, 259, 263, 273, 321, 331, 339, 350, 359℃까지 비등온 열처리하였다.

2.3 X-ray 회절 분석 및 TEM 관찰

X-ray 회절시험은 Rigaku, RU-200B 장치를 사용하였으며, TEM(transmission electron microscope) 분석은 JEOL 회사의 200CX를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 비정질 Ribbon의 TEM 관찰

사진 1은 melt-spinning으로 제조한 Al₈₅Ce₅Ni₁₀ 비정질 리본을 TEM으로 관찰한 것이다. 사진 1 (a), (b)

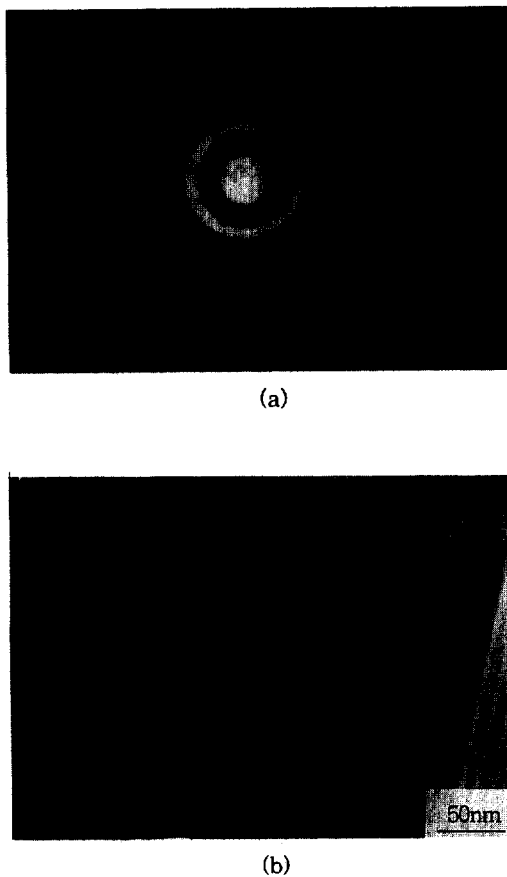


Photo 1. Bright field image and diffraction patterns of Al₈₅Ce₅Ni₁₀ amorphous ribbon

는 각각 비정질 리본의 회절 형태와 이미지를 나타낸 것이다. 사진 1(a)에서 볼 수 있듯이 회절 형태는 전형적인 비정질 특유의 halo ring 형태를 나타내고 있으며 1(b)의 이미지 경우에는 어떤 석출상도 존재하지 않는 깨끗한 면을 나타내는 것으로 보아 단상의 비정질이 얻어졌음을 확인할 수 있다.

3.2 시차열 분석

그림 2는 Al₈₅Ce₅Ni₁₀ 비정질 리본을 가열 속도를 1℃/min~20℃/min 범위에서 열분석한 결과를 나타낸 것이다. 그림 2를 보면 가열속도가 결정화 온도와 peak 온도, 발열곡선 형상에 많은 영향을 미치는 것을 알 수가 있다. 즉 가열속도가 증가하면 비정질 상이 결정화되는 것을 나타내는 첫번째 피크 온도가 증가하며, 가열속도가 감소하며 중첩되어서 나타나는 두세번째 발열피크가 분리됨을 알 수 있다. 이와 같이 두세번째 발열피크가 분리되어서 나타나는 이유는 승온속도가 감소함으로써 비

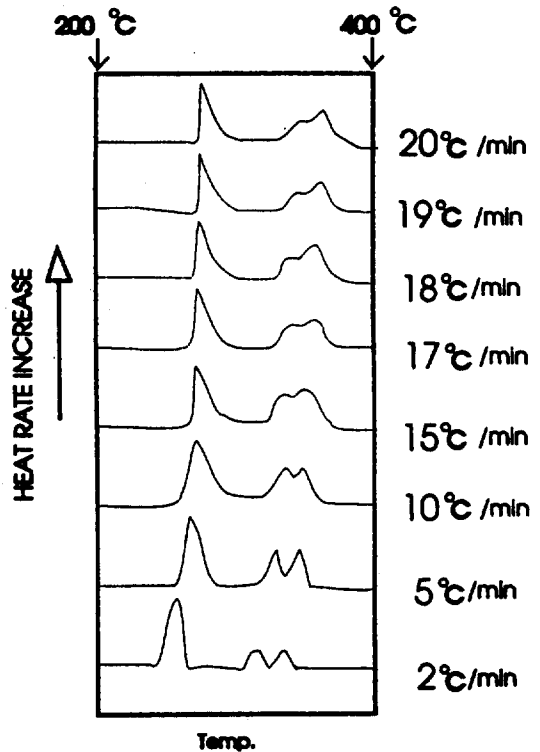


Fig. 2 DTA tracing at various heating rates for Al₈₅Ce₅Ni₁₀

정질상태에서 결정상 또는 석출물 등이 생성, 석출할 수 있는 충분한 시간을 제공하기 때문에 생각된다. 따라서 이들 발열 피크온도들 중심으로 하여 $Al_{85}Ce_5Ni_{10}$ 비정질 리본을 200℃, 237℃에서 1min~12hr 등은 열처리 및 259℃~359℃ 사이에서 비등은 열처리하여 생성되는 상들을 XRD를 이용하여 분석하였다.

3.3 X-ray 회절 분석

그림 3은 $Al_{85}Ce_5Ni_{10}$ 비정질 리본을 200℃에서 등은 열처리한 뒤 XRD 회절 분석한 결과이다. 열처리 시간을 1hr부터 20hr까지 증가시켜 보아도 피크는 $2\theta=38^\circ$ 부근을 중심으로 하여 비정질 특유의 넓은 영역의 피크가 나타났다. 일반적으로 quenched-in 핵들의 존재로 말미암아 높은 결정화 온도를 갖는 비정질 합금일지라도 결정화온도보다 훨씬 낮은 온도에서 적은 열처리 시간에서조차 쉽게 결정화 거동을 나타낸다는 점과 비교해 볼 때 이 합금은 quenched-in 핵들의 존재가 없었음을 간접적으로 증명하며 결정화가 일어나기 위해서는 핵 생성 과정을 거쳐야 한다는 것을 내포하고 있다.

그림 4는 237℃에서 1min에서 12hr까지 등은 열처리한 $Al_{85}Ce_5Ni_{10}$ 시료의 열처리 시간에 대한 X선 회절도이다. 30분 열처리한 시료에서는 주금속에 의한 fcc Al과 미세구조로서 MS-I(Al-rich Al_3Ni)가 성장되기 시작

하며 Al 주 피크보다 높은 회절각에서의 broad한 피크는 잔류 비정질상에 해당된다. 3시간 열처리한 시료에서는 $Al_{11}Ce_3$ 및 안정상 Al_3Ni 가 나타났다. 이것은 높은 온도 또는 열처리 시간이 증가함에 따라 안정상으로 천이한다는 일반적인 결정화 거동과 일치하는 결과이다. 7시간 열처리한 시료에서는 결정화 단계가 완전히 끝나고 안정상인 fcc-Al, Al_3Ni , $Al_{11}Ce_3$ 가 나타난다. 더욱 안정된 상을 알아보기 위해 12시간 열처리하였는데 그 결과는 7시간 열처리한 경우와 같다.

그림 5는 259, 263, 273, 321, 331, 339, 350, 359℃까지 비등은 열처리 및 급냉한 시료의 X선 회절도이다. 264℃의 경우 미세구조의 Al상 및 MS-I(Al-rich Al_3Ni)이 나타나고, 321℃의 경우 안정상인 $Al_{11}Ce_3$ 가 석출되며 331℃의 경우 Al-rich $Al_3Ni \rightarrow Al_3Ni$ 로의 변화가 일어나고 결정화 단계가 모두 끝나는 359℃의 경우 안정상인 $Al_{11}Ce_3$, Al_3Ni 및 fcc-Al이 석출되었다. 결과적으로 석출된 안정상은 모합금의 석출상과 일치함이 XRD 분석 결과 밝혀졌으며 결정화 단계를 석출물로서 나타내 보면 다음과 같은 과정으로 결정화되어 간다고 생각된다.

Amorphous Phase \rightarrow Incipient State of Crystallization
 \rightarrow Stable & Metastable Phase (fcc-Al & MS-I(Al-rich Al_3Ni))
 \rightarrow Stable Phase (fcc Al + $Al_{11}Ce_3$ + Al_3Ni)

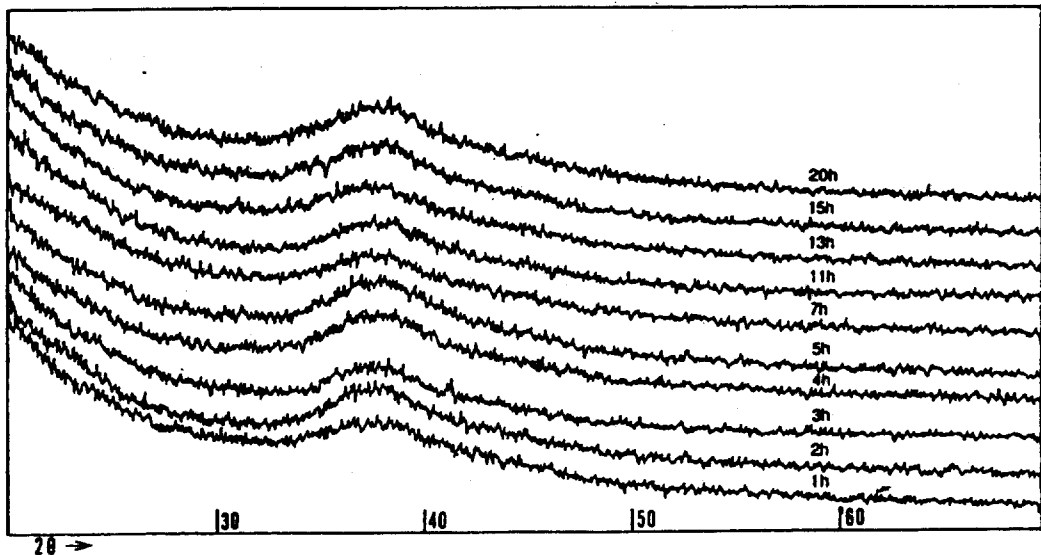


Fig. 3 X-Ray diffraction patterns of $Al_{85}Ce_5Ni_{10}$ annealed at 200℃

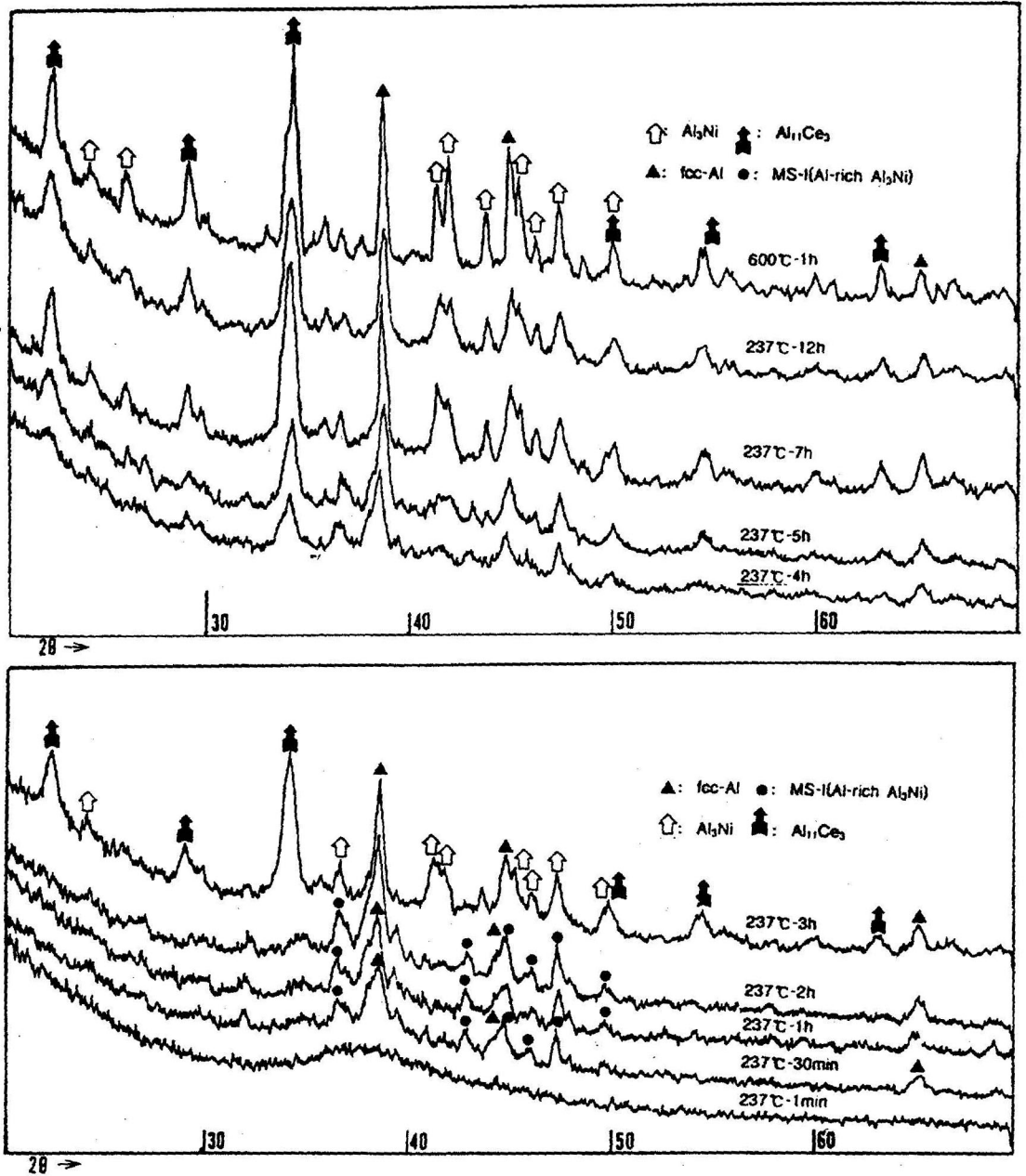


Fig. 4 X-Ray diffraction patterns of $\text{Al}_{85}\text{Ce}_5\text{Ni}_{10}$ annealed at 237°C

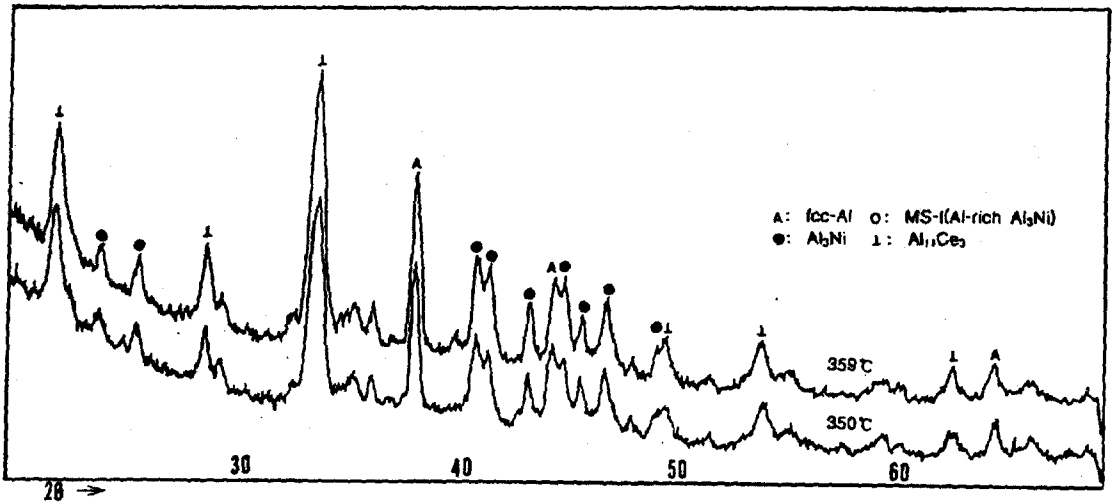
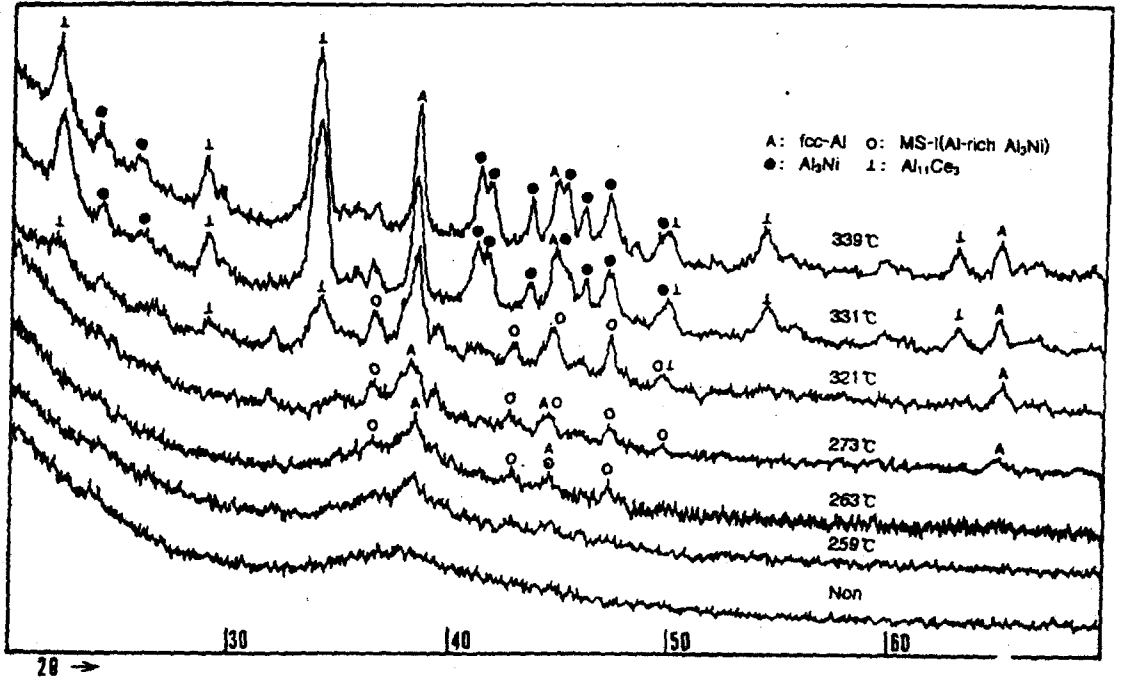


Fig. 5 X-Ray diffraction patterns of Al₃₅Ce₅Ni₁₀ annealed and quenched at various temperatures.

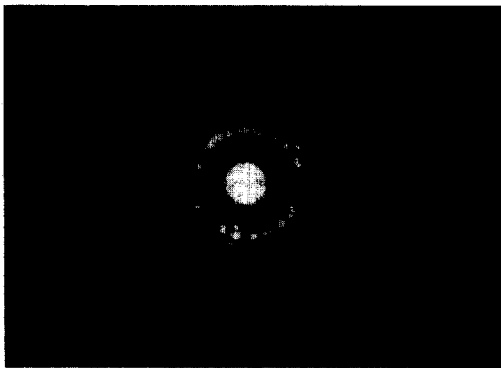
3.4 열처리후 TEM 분석

사진 2는 270℃에서 2시간 등은 열처리한 시료를 TEM으로 관찰한 것이다. (a)는 회절 형태 (b)와 (c)는 이미지를 관찰한 것이다. (a)의 회절 형태로 보아 비정질상과 석출상이 혼재하고 있는 것을 알 수가 있다. (b) 및 (c)에서는 열처리 결과 구형 형태의 석출물들이 망조 직 형태로 나타났으며 불균일하게 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 보통 단상의 석출물들이 균일하게 골고루 퍼져 있다는 사실과는 상이하며 따라서 석출물이 성장된 후 그 인접 비정질 영역에서 이 석출상이 핵 생성할 수 있도록 이 상과 비슷한 조성 영역이 생성된다는 것을 알 수가 있다. XRD 분석 결과 이 상들은 안정상 Al과

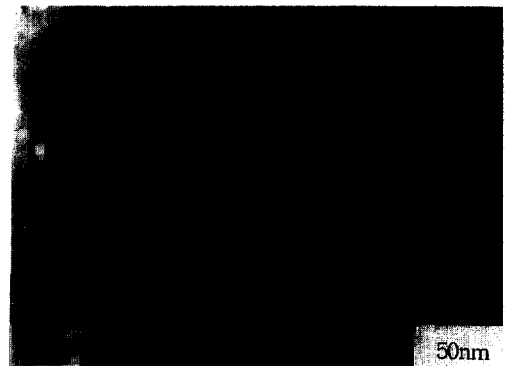
MS-I상의 공석상임이 밝혀졌다. (d)는 400℃까지 비등온 열처리한 시료로서 열처리 전의 비정질상이 결정화되어 구형의 석출상과 전위들도 관찰되었다.

4. 결 론

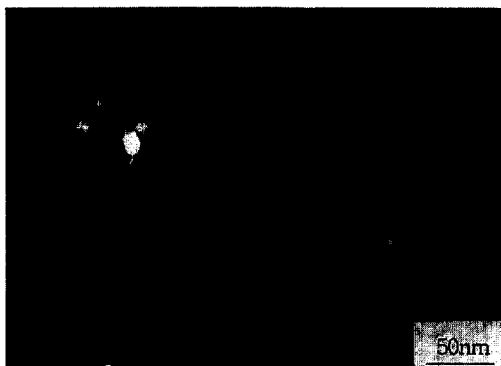
1. TEM 분석 결과 melt-spinning법으로 제조한 Al₈₅Ce₃Ni₁₀Ce 조성에서 단상의 비정질을 얻을 수 있었다.
2. DTA 분석 결과 가열속도가 증가함에 따라 첫번째 발열 피크온도가 증가하며, 가열속도가 감소함에 따라 결정화 및 석출상이 성장할 수 있는 시간이 충분하여 두번째, 세번째 피크가 분리되어서 나타났다.



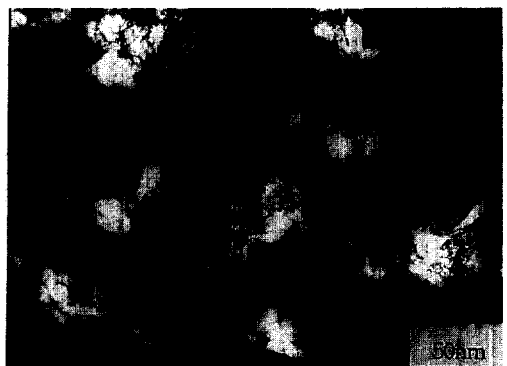
(a)



(b)



(c)



(d)

Photo 2. Bright field image and diffraction patterns showing the crystalline behavior of Al₈₅Ce₃Ni₁₀ at 270℃ and 400℃

3. XRD 실험에 의한 비정질 $Al_{85}Ce_5Ni_{10}$ 합금의 결정화 과정은 4단계로 나눌 수가 있다. a) 비정질 구조 중의 단거리 규칙적 원자 배열을 갖는 결정화 초기 단계, b) fcc-Al과 준안정상(MS-I) 석출, c) $Al_{11}Ce_3$ 상 석출, d) MS-I C \rightarrow Al_3Ni 로의 변태이다.
4. $Al_{85}Ce_5Ni_{10}$ 조성의 비정질 리본을 270℃에서 2시간 등온열처리 결과 구형의 석출물과 비정질이 동시에 존재하였으며, 400℃에서 비등온 열처리한 결과 완전히 결정화되었다.

참고문헌

1. P. Predecki, B. C. Giessen and N. J. Grant, Trans. Met. Soc. AIME 233 (1965) 1438.
2. P. RAMACHANDRARAO, M. LARIDJANI and R. W. CAHN, Z. Metallkde 63 (1972) 43
3. H. A. DAVIES and J. B. Hull, Scripta Metall. 6 (1972) 241.
4. P. Furrer and H. Walimont, Mater. Sci. Eng. (1977) 127
5. A. INOUE, M. YAMAMOTO, H. M. KIMURA and T. MASUMOTO, J. Mater. Sci. Lett. 6 (1987) 194.
6. A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto : Metall. Trans. A 19 (1988) 1369.
7. A. Inoue, Y. Bizen, H. M. Kimura, T. Masumoto and M. Sakamoto : J. Mater. Sci., 23 (1988) 3640.