

Cu 첨가에 따른 Al-Y-Ni의 나노결정화 거동

홍순직 · 천병선 · 강세선* · 이임렬**

충남대학교 급속응고 신소재연구센터

*한밭대학교 공동재료실험실

**단국대학교 재료공학과

Nanocrystallization Behavior of Al-Y-Ni with Cu Additions

Soon-Jik Hong, Byong-Sun Chun, Sei-Sun Kang* and Rhim-Youl Lee**

Rapidly Solidified Materials Research Center(RASOM), Chungnam National University, Taejon 305-764

*Material Testing Center, Hanbat National University, Taejon 305-719

**Department of Materials Science & Engineering Dankook University, Cheon An 330-714

(Received 7 December 2001 ; Accepted form 4 February 2002)

Abstract This paper reports the results of an investigation into the effect of Cu additions upon the nanocrystallization behaviour of an Al-Y-Ni alloy. 1 at.% Cu was added to a base alloy of $Al_{88}Y_4Ni_8$ either by substitution for Al to form $Al_{87}Y_4Ni_8Cu_1$, or by substitution for Ni to form $Al_{88}Y_4Ni_7Cu_1$. Consistent with previous findings in the literature, the substitution of Cu for Al was found to increase the thermal stability of the amorphous phase whereas the substitution of Cu for Ni was found to decrease its thermal stability. Comparing the microstructures of these alloys after heat treatment to produce equivalent volume fractions of Al nanocrystals showed average grain sizes of 14 nm, 12 nm and 9 nm for the alloys $Al_{88}Y_4Ni_8$, $Al_{87}Y_4Ni_8Cu_1$ and $Al_{88}Y_4Ni_7Cu_1$ respectively. The effect of Cu in refining the size of the nanocrystals was attributed to enhanced nucleation increasing the number density of the nanocrystals, rather than diffusion limited or interface limited growth.

Keywords : Nanocrystallization, Amorphous, Thermal stability, Nanocrystal, Nucleation

1. 서 론

산업부품에 있어서 고성능을 갖는 재료에 대한 요구는 지속적인 신소재 개발을 촉진시켜 왔으며, 최근 들어 이들 재료의 대표적인 재료로는 비정질과 나노 결정질 합금을 들 수 있다. 일반 결정 금속과는 달리 나노결정 재료는 결정립 크기가 아주 작으므로 결정립계 부근에 무질서하게 분포되어 있는 원자의 분율이 높고 따라서 결정립계의 면적이 큰 분율을 차지한다. 이러한 커다란 결정립계 분율의 효과로 인하여 많은 물리적 성질이 영향을 받는다. 특히 기계적 성질 면에서는, 강도가 증가하고 연성 취성 천이온도가 감소하는 효과가 있다. 이들 나노재료의 제조 방법에는 불활성 가스 응착법, 스퍼터링법, 플라즈마법 그

리고 급속응고법 등 여러가지 기술이 있다¹⁾. 대개 이들 제조방법에서 나노재료는 제조량이 작거나 아니면 물질특성을 분석하는 연구수준에 불과하였으나, 최근 급속응고법으로 나노조직을 갖는 미세한 분말을 제조하여 결정화 온도 근처에서 열간 성형하여 우수한 기계적 특성을 갖는 재료개발에 관한 연구도 진행되고 있다.²⁾

특히, Al기지 비정질³⁾은 1000 MPa 이상의 파괴인장강도를 나타내는 것으로 보고되고 있는데,⁴⁾ 알루미늄-천이금속-희토류금속계 합금을 액체급냉법에 의하여 비정질화 함으로써 기존의 결정질합금 보다도 약 100배 정도의 내식성 향상 및 기존의 결정질 Al 합금의 가장 우수한 강도의 약 2배가 넘는 인장강도의 크기를 나타낸다. 마찬가지로, 비정질상의 초기 결정화에 의해 제조된 나노결정질 합금은 비정질이나 결

정질 합금에서는 얻을 수 없는 유용한 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.^{5,6)} 또한 이들 Al 비정질 재료의 비정질 형성조건에 관한 연구 및 비정질 재료의 열처리에 따른 결정화거동, 제 3, 4원소 첨가에 따른 나노입자의 크기 조절^{7,8)} 등에 관한 연구도 꾸준히 진행되고 있음에도 불구하고 이들 분야의 연구에 대한 필요성은 계속 요구되고 있다.

특히 비정질상태에서 나노결정질 입자의 형성기구를 이해하는 것은 나노결정재료의 미세조직과 기계적 특성을 향상시키고, 최적화하기 위해서 매우 중요하다. 이에 본 연구에서는 비정질상의 열적 안정성과 초기 결정화과정 동안 형성하는 Al 나노결정의 수와 크기에 대한 Cu 첨가의 영향을 알아보기 위하여 1 at.% Cu를 Al 이나 Ni 대신 $Al_{88}Y_4Ni_8$ ⁹⁾의 기지합금에 첨가하여 용질농도 변화에 따른 영향을 연구하였다.

2. 실험 방법

조성이 $Al_{88}Y_4Ni_8$ 인 3원계 모합금, $Al_{87}Y_4Ni_8Cu_1$ 와 $Al_{88}Y_4Ni_7Cu_1$ 합금인 4원계 모합금을 순도 99.99% 이상의 Al과 Cu, 순도 99.9% 이상의 Ni로부터 200 mbar 헬륨(He)의 분위기에서 아크 용해하여 제조하였다. 이들 모합금을 적당한 크기로 절단하여 각 합금에 대하여 200 mbar 헬륨(He) 분위기에서 40 m/s의 휠 표면속도의 멜트스피닝 장치를 이용하여 약 30 μm 의 두께와 약 3 mm의 폭을 갖는 비정질상의 리본을 제조하였다. 제조된 리본의 합금조성은 EPMA를 이용하여 분석하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다.

제조된 리본의 미세조직은 X선 회절분석기(CuK α , Philips CM20)와 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 평가되었으며, TEM시편은 243 K의 온도에서 10% perchloric acid + 90% 에탄올 용액중에서 twin-jet polishing에 의하여 전해 연마되었다. 이 제조방법은 멜트스피닝된 비정질합금 리본에서는 넓은 영역을 관

Table 1. Average composition analyses of the as-melt-spun ribbons in at.% using electron probe microanalysis

Nominal	Al	Y	Ni	Cu
$Al_{88}Y_4Ni_8$	87.03	4.28	8.66	0.03
$Al_{87}Y_4Ni_8Cu_1$	85.78	4.51	8.61	1.11
$Al_{88}Y_4Ni_7Cu_1$	86.85	4.52	7.53	1.11

찰할 수 있는 시료제작이 가능하였지만 열처리에 의해 부분적으로 결정화된 시료에서는 넓은 영역의 투영면을 갖는 시료제조가 불가능하였다. 이러한 문제를 해결하기 위해 모든 전해 연마된 시편은 약간의 이온 빔 밀링을(냉각상태를 유지하여 시편가열을 억제)하여 넓은 투영면을 갖는 우수한 시편을 제조할 수 있었다.

제조된 리본의 결정화온도와 열안정성은 시차주사 열량계(TA 2200 DSC) 장치를 이용하여 Ar 분위기에서 20°C/min의 속도로 80°C에서 500°C까지 온도범위에서 측정되었다. 또한 제조된 리본의 열처리 는 열분석장치 내에서 각 시료의 첫 번째 결정화 온도(peak temperature)에서 1분 동안 이루어졌다. 나노입자의 크기는 열처리 후 결정화된 시료의 투과전자현미경 사진을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a-c)은 멜트스피닝된 $Al_{88}Y_4Ni_8$, $Al_{87}Y_4Ni_8Cu_1$ 그리고 $Al_{87}Y_4Ni_7Cu_1$ 합금 리본의 X선 회절분석결과를 보여주고 있다. 각각의 합금에서 세 개의 피크 모두 38° 부근에서 넓은 폭을 나타내는 회절피크를 보여주고 있다. 이러한 넓은 폭의 회절피크는 전형적인 비정질상을 나타내며, 부분적으로 원자의 단범위 규칙성이 있음을 나타내는 것이다.³⁾ 그림 1(c)의 $Al_{87}Y_4Ni_7Cu_1$ 합금에서는 (111)면의 38.51°와 (200)면의 44.85°에 비교적 날카로운 회절피크를 보이고 있는데 이는 멜트스피닝된 리본에 약간의 Al 나노결

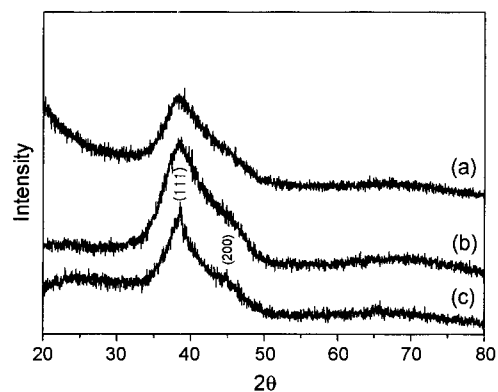


Fig. 1. XRD patterns of as-melt-spun Al-Y-Ni-(Cu) alloys: (a) $Al_{88}Y_4Ni_8$, (b) $Al_{87}Y_4Ni_8Cu_1$ and (c) $Al_{88}Y_4Ni_7Cu_1$.

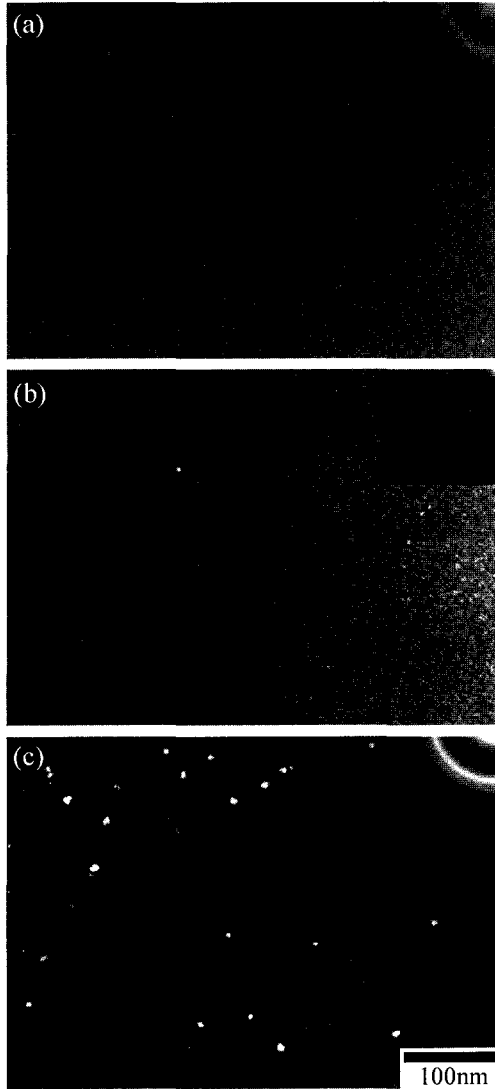


Fig. 2. Dark field TEM micrographs of as-melt-spun alloys: (a) $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_8$, (b) $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Ni}_8\text{Cu}_1$ and (c) $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_7\text{Cu}_1$.

정이 존재함을 보여주는 것이다. 이와 같이 멜트스피닝된 리본의 미세조직은 그림 2에서 보여지는 것처럼 암시야상 투과전자현미경을 사용하여 확인할 수 있다. 그림 2(a)와 2(b)의 미세조직 사진에서는 어떠한 결정화된 Al 나노입자도 관찰 할 수 없었으며, X선 회절에서도 넓은 폭을 갖는 전형적인 비정질상의 회절패턴을 보여주고 있다. 그러나 그림 2(c)의 $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_7\text{Cu}_1$ 합금에서는 입경이 약 4 nm의 Al 나노입자들을 관찰 할 수 있었으며, X선 회절패턴에서

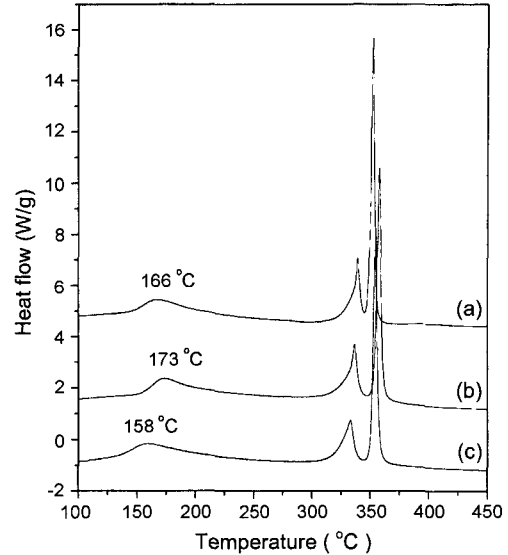


Fig. 3. DSC traces of as-melt-spun alloys: (a) $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_8$, (b) $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Ni}_8\text{Cu}_1$ and (c) $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_7\text{Cu}_1$.

완만한 회절패턴과 TEM 관찰에서도 Al 전자회절 링이 관찰되는 것으로 보아 비정질과 Al 나노입자의 혼합 상임을 알 수 있었다. 이와 같은 실험결과로부터 $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_8$ 합금에 Ni 대신 1 at.%의 Cu를 첨가하면 비정질 형성능(glass forming ability)이 감소됨을 알 수 있었다.

멜트스피닝된 비정질상의 비정질 형성능(glass forming ability) 및 열 안정성(thermal stability)을 평가하기 위하여 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 비정질상의 결정화 온도를 측정하였다. 또한 첫번째 결정화온도에서 열처리하여 비정질상의 열안정성과 미세조직을 서로 비교하였다. 그림 3은 멜트스피닝된 각각의 합금은 3개의 발열피크를 나타내었는데, $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_8$ 합금은 160°C에서 완만한 첫 번째 발열 피크를 나타내었고, 339°C와 352°C에서는 예리한 발열 피크를 나타내었다. $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Ni}_8\text{Cu}_1$ 은 173°C에서 완만한 첫 번째 발열 피크를 나타냈으며, 이 온도는 3개의 합금 중에서 가장 높은 결정화온도를 나타내었다. $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_7\text{Cu}_1$ 은 158°C에서 발열 피크를 나타내었고, 332°C와 354°C에서는 예리한 발열 피크를 나타내었다. 이상의 열분석시험에서 비정질상의 결정화온도를 비교해볼 때 $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_8$ 에서 1 at.%Al 대신 Cu의

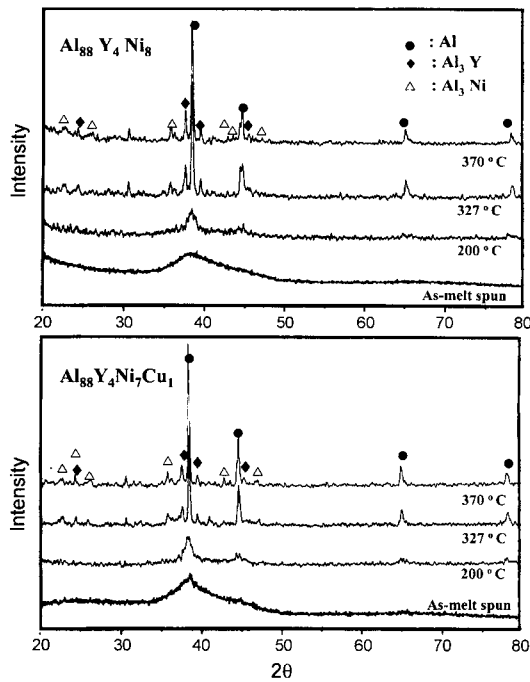


Fig. 4. XRD patterns of $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_8$ and $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_7\text{Cu}_1$ alloys heat treated for 1 min from 200°C to 370°C .

첨가는 비정질상의 안정화를 증가시키는 반면, 1 at.% Ni 대신 Cu를 첨가하면 비정질상의 안정화를 감소시킨다는 것을 알 수 있다.

열분석 시험결과 3개의 발열피크가 나타났는데 각각의 결정화에 의한 생성 상을 알아보기 위하여 결정화가 완료되는 온도에서 열처리한 후 각각의 시편에 대하여 X선회절분석을 통한 구조변화를 조사하였으며 그 결과를 그림 4에 나타냈다. $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_8$ 과 $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_7\text{Cu}_1$ 두 합금의 경우 모두 첫 번째 발열피크가 끝나는 200°C 에서 Al 입자가 결정화가 되는 것을 알 수 있으며 두 번째, 세 번째 발열피크 이상의 온도에서 열처리된 시료에서는 Al_3Y , Al_3Ni 등의 화합물로 결정화되는 것을 알 수 있었다. 또한 Cu 첨가에 의하여 새로운 상의 형성은 관찰할 수 없었다.

기본합금조성인 $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_8$ 의 기본합금에 Cu 첨가 효과 즉, 용질농도의 변화가 열처리과정을 통하여 비정질에서 나노결정 조직으로 변화하면서 Al 나노결정의 수와 성장속도에 대한 변화를 관찰하기 위해 이들 3개의 합금 리본을 시차주사열량장치(DSC)에서

열처리하였다. 멜트스피닝된 리본은 열분석장치에서 각각의 첫 번째 결정화온도(160°C , 173°C 그리고 158°C)까지 가열하여 1분 그리고 60분 동안 열처리를 하고, $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 냉각되었다. 이와 같이 열처리된 시료의 일부는 열분석장치에서 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 $80\sim 500^\circ\text{C}$ 까지 가열하여 첫 번째 피크의 면적 변화량을 측정하여 Al 나노입자의 변태량을 계산하였다. 1분 동안 열처리된 시편은 열처리에 의하여 비정질에서 Al 나노입자로 $70\pm 2\%$ 의 변태가 이루어진 반면에, 60분 동안 열처리된 시편은 $85\pm 2\%$ 의 변태가 이루어졌다. 이들 값들은 각 피크의 면적이 열처리에 의하여 변태하는 동안 형성된 각 상의 부피분율에 해당한다는 가정하에 얻어진 대략적인 Al의 부피분율이다. 이론적으로 가능한 Al의 전체 부피분율이 43%인 점을 고려해 볼 때, 1분 동안 열처리한 후 약 30%의 Al 부피 분율을 갖는 결정화가 일어났으며, 60분 동안 열처리 한 후에는 약 37%의 부피분율로 증가함을 보여주고 있다. 이들 부피분율의 값은 비슷한 조성에서 Al의 부피분율이 약 30%가 일반적이라고 보고한 문헌³⁾보다 1.5배 높은 분율이다. 그림 2(c)에서 나타난 것처럼, 멜트스피닝된 $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_7\text{Cu}_1$ 합금 리본에서 작은 Al 나노입자가 관찰되었음에도 불구하고 3개의 열처리된 합금에서 Al 나노입자의 부피분율 변화가 크게 다르지 않게 나타났다.

그림 5는 첫 번째 결정화온도(166 , 173 그리고 158°C)까지 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열하여 1분 동안 유지한 후 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 냉각된 $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Ni}_8\text{Cu}_1$ 그리고 $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_7\text{Cu}_1$ 합금의 전형적인 암시야상을 보여주고 있다. 미세조직은 전반적으로 비정질상에 약 5~20 nm 크기를 갖는 fcc-Al 나노결정이 미세하고, 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 작은 나노결정은 형상에 있어서 구형인 반면, 큰 나노결정은 수지상으로 각 성장 돌출부는 대략 초기 구형의 나노결정과 크기가 비슷하다. 각 시료에 있어서, 나노결정의 크기 분포는 $500\times 400\text{ nm}^2$ 면적 내에서 수작업으로 측정하여 그림 6에 나타내었다. 각 시료의 Al 나노결정의 크기는 약 3~25 nm의 매우 넓은 분포를 갖지만 특별한 크기에서는 매우 많은 숫자를 나타내기도 하였다. 측정된 평균 나노결정의 크기는 $\text{Al}_{88}\text{Y}_4\text{Ni}_8$ 합금에서 14.9 nm이고, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Ni}_8\text{Cu}_1$ 합금에서는 11.7 nm이며 $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Ni}_7\text{Cu}_1$ 합금은

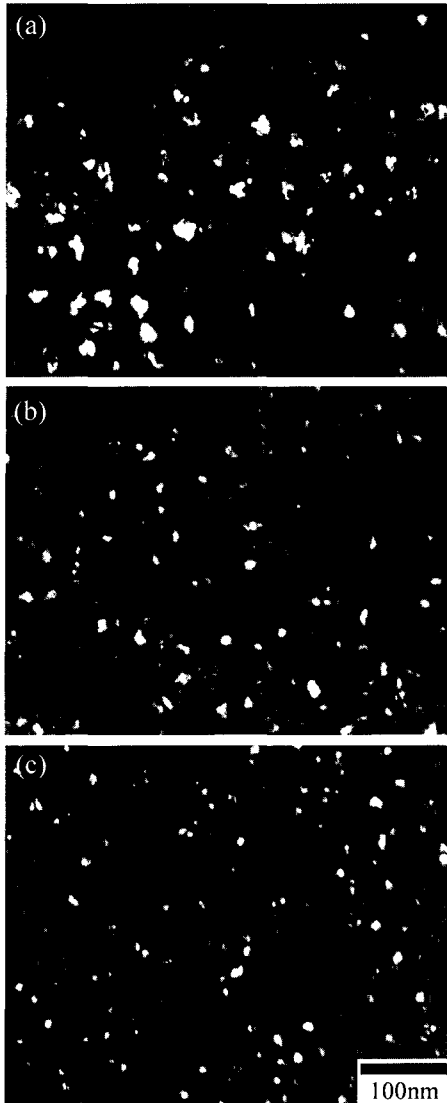


Fig. 5. Dark field electron micrographs showing Al nanocrystals after annealing for 1 min at: a) 166°C Al₈₈Y₄Ni₈, (b) 173°C Al₈₇Y₄Ni₈Cu₁ and (c) 158°C Al₈₈Y₄Ni₇Cu₁.

8.9 nm였다.

세 합금 모두 거의 같은 부피분율의 나노결정을 포함한다는 DSC 분석 결과를 고려해 볼 때, 평균 fcc-Al 나노 결정립의 크기가 다른 것은 각 합금에서 나노결정의 수밀도(number density)가 다르다는 것을 의미한다. 이러 한 점을 고려하여 나노결정의 수밀도 측정을 시도하였으나 투과전자현미경 관찰을 위한 정확한 리본두께 측정의 오차 때문에 투과전자현미경에

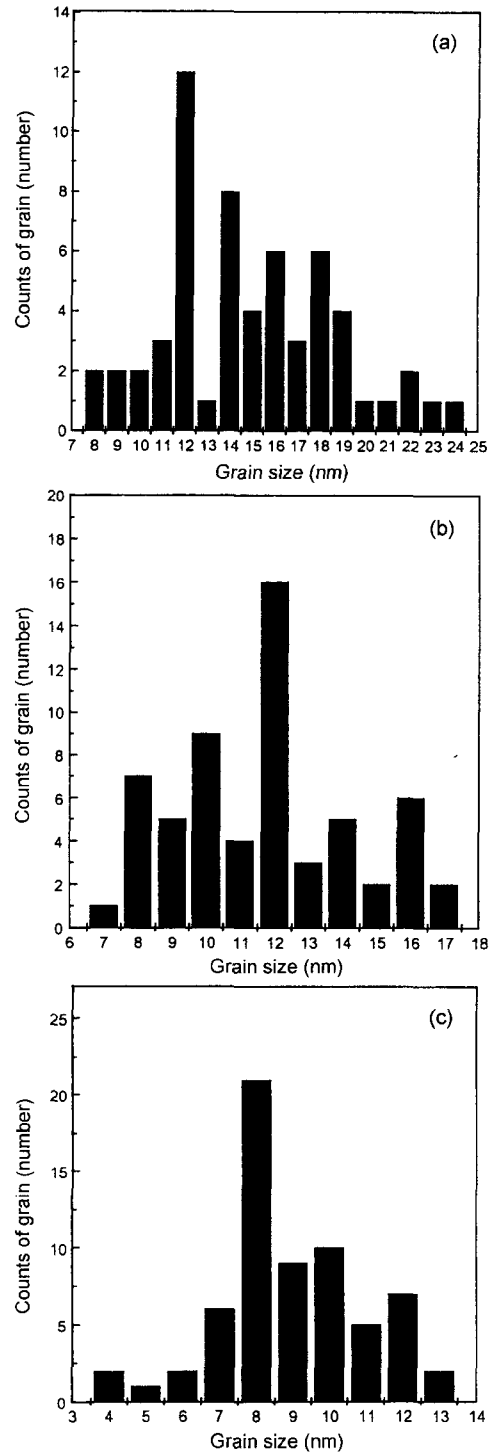


Fig. 6. Histograms of the nanocrystal size distributions after annealing for 1 min at: a) 166°C Al₈₈Y₄Ni₈, (b) 173°C Al₈₇Y₄Ni₈Cu₁ and (c) 158°C Al₈₈Y₄Ni₇Cu₁.

의한 직접적인 측정은 어려웠다. 그러나 암시야상의 사진을 이용하여 정확한 수치는 아니지만 대략적인 밀도측정이 가능하였다. $Al_{88}Y_4Ni_8$, $Al_{87}Y_4Ni_8Cu_1$ 그리고 $Al_{88}Y_4Ni_7Cu_1$ 세 합금의 나노결정의 평균 크기가 각각 15, 12 그리고 9 nm 이고 균일하게 분포하고 있다는 가정과 세 합금에 대한 열분석곡선의 첫번째 피크 면적을 이용하여 측정된 Al의 부피분율이 약 30%의 일정한 부피 분율을 갖는다는 가정 아래 계산된 수밀도는 각각 1.7×10^{23} , 3.3×10^{23} 그리고 $7.8 \times 10^{23} \text{ nm}^{-3}$ 이다. 사진을 이용한 나노결정 수밀도의 측정방법이 정확한 방법은 아니지만 같은 비율의 측정범위 내에서 정확하게 이루어졌으며, 더욱 중요한 것은 경향성이다. $Al_{88}Y_4Ni_8$ 기본 합금에서 1 at%의 Al 대신 1 at%의 Cu가 첨가된 $Al_{87}Y_4Ni_8Cu_1$ 합금에서는 그림 3의 열분석곡선에서와 같이 기지합금에 비하여 비정질상의 열 안정성을 증가시키는 반면에, 나노결정 수밀도에서는 기지합금에 비하여 2배로 증가하였다. 또한 기지 합금에 대하여 Ni 대신 Cu의 첨가는 그림 3의 열분석 결과에서 볼 수 있는 것과 같이 비정질상의 열 안정성을 감소시키는 반면에 나노결정의 수밀도는 5배 가량 증가하였다. 이상의 결과를 검토해 볼 때 Cu는 본 합금조성에서 조직의 미세화에 중요한 역할을 한 것으로 보인다. 이와 같이 Cu가 첨가된 본 합금에서 입자크기의 감소는 Al-Ni-Ce 합금의 나노결정화 거동⁹⁾에서 Cu 첨가 효과의 연구결과와 일치한다. 위의 연구에서 나노결정 입자크기의 감소는 비정질과 Al 나노결정 입자 계면을 가로질러 나노입자의 성장을 저지하는 역할¹⁰⁾을 하는 Cu의 재배열에 의하여 입자가 미세화 된다고 보고하고 있다. 그러나 후에 Atom Probe를 이용한 국부 조성의 직접적인 측정을 통하여 Cu는 Al 나노결정으로부터 배출(reject)된다는 것을 보여주었으며, 비정질 기지 내에서 Cu의 조성적인 변화를 나타내었다.¹¹⁾ 그리고 이와 같은 Cu의 농도의 변화는 용질농도의 변화에 의하여 바뀌게 될 것이며, 이와 같이 제안된 기구는 본 연구의 입자크기와 수밀도 관찰과 밀접한 관계가 있다. 본 연구의 Al-Y-Ni 합금에 Cu 첨가에 의한 Al 나노입자의 미세화 효과는 Cu가 확산저지나 계면에 분포하여 성장을 저지한다기 보다는 핵생성을 촉진하여 나노입자의 수밀도 증가에 의한 것으로 사료된다. 더 자세한 Cu농도의 변화

와 미세조직에서의 역할은 결정화 과정에서 나노크기의 화학적인 분석을 요구한다.

4. 결 론

본 연구에서는 $Al_{88}Y_4Ni_8$ 의 기지합금에 1 at% Cu를 Al 대신에 첨가하여 $Al_{87}Y_4Ni_8Cu_1$ 합금을 제조하고, 또한 Ni 대신 Cu를 첨가하여 $Al_{88}Y_4Ni_7Cu_1$ 합금을 제조하여 초기 결정화에서 형성되는 Al 나노결정의 수와 크기 그리고 비정질상의 열안정성에 대한 Cu 첨가 효과에 대한 연구를 진행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Al 대신 Cu의 첨가는 비정질상의 열안정성을 증가시켰으나 Ni 대신 Cu의 첨가는 열안정성의 감소를 야기하였다. 두 경우 모두 Cu의 첨가는 나노결정의 평균크기를 15 nm에서 12 nm 그리고 9 nm로 감소시켰으며 따라서 나노결정의 수밀도(number density) 증가를 가져왔다. 이와 같이 Al-Y-Ni 합금에 Cu첨가에 의한 Al 나노입자 크기 감소는 핵생성을 촉진하여 나노입자의 수밀도 증가에 의한 것으로 사료된다.

참고문헌

1. R. Suryanaryana, Claire A. Frey and Shankar M.L. Sastry: J. of Mater. Res., **11** (1996) 439.
2. S. J. Hong, H. S. Kim, T. S. Kim, W. T. Kim and B. S. Chun: Mater. Sci. Eng. **271** (1999) 466.
3. A. Inoue: Prog. Mat. Sci., **43** (1998) 365.
4. A. Inoue, M. Yamamoto, H. M. Kimura and T. Masumoto: J. Mater. Sci. Lett., **6** (1987) 194.
5. Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: J. Appl. Phys., **64** (1988) 6044.
6. K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM **31** (1990) 743.
7. J. H. Kim and T. H. Kim: J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., Vol.3.34, No. 6, (1996) 734-741.
8. T. S. Kim, S. J. Hong, J. H. Lee and K. W. Kim: J. Mater. Sci. Eng., A **311** (2001) 226-231.
9. Z. C. Zhong and A. L. Greer: Int. J. Non-Equilibrium Processing, **11** (1998) 35.
10. A. Inoue, K. Nakazato, Y. Kawamura, A. P. Tsai and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM **35** (1994) 95.
11. K. Hono, Y. Zhang, A. P. Tsai, A. Inoue and T. Sakurai: Scripta Met. Mater., **32** (1995) 191.