

|||||||  
**論 文**  
|||||||

헬륨가스분사법으로 제조된  $Al_{86}Ni_6Ce_4Mg_4$  비정질합금  
분말과 성형재의 특성

배차현 · 김성규\* · 이병우\* · 박홍일 · 정해용

Properties of Bulk and Powder of  $Al_{86}Ni_6Ce_4Mg_4$  Amorphous Alloy  
Produced by He Gas Atomization

Cha-Hurn Bae, Sung-Gyoo Kim\*, Byung-Woo Lee\*, Heung-Il Park\* and Hae-Yong Jeong

Abstract

Properties of  $Al_{86}Ni_6Ce_4Mg_4$  alloy powder produced by helium gas atomization process were investigated by using DSC, XRD, SEM and TEM. The powders below 32  $\mu m$  in diameter were identified as an amorphous phase mixed with a  $\alpha$ -Al phase.  $Al_{86}Ni_6Ce_4Mg_4$  bulk alloy was manufactured by hot extruding the alloy powders at various temperatures, and the estimation of its mechanical properties was carried out subsequently. As a result, the bulk alloy extruded at the temperature below 450°C exhibited the microstructure in which the near-spherical shape of some powders below 20  $\mu m$  were nearly unchanged and fine voids between matrix and powders were formed during extrusion process. On the other hand, the tensile strength and elongation at room temperature for  $Al_{86}Ni_6Ce_4Mg_4$  bulk alloy extruded at 450°C were 750 MPa and 7.5%, respectively. (Received November 23, 1996)

1. 서 론

최근 자동차 및 항공기 등 동적 구조물의 대형화 및 고속화에 따른 에너지 절약과 효율의 극대화를 위하여 보다 가볍고 강한 재료의 개발이 더욱 절실히 요구되면서 알루미늄계 비정질합금에 대한 관심이 기울어지고 있다. 이처럼 고강도 재료로 주목을 받고 있는 알루미늄계 비정질합금은 일부 합금계를 제외하고 대부분 박대, 세션, 박막 그리고 분말 등의 형상으로 제조되고 있기 때문에 그 응용에 있어서 제약을 받고 있어 고강도 구조재료로 실용화 되기 위해서는 성형재(bulk)화[1-7]하는 것이 필요하다.

비정질합금은 결정화하면서 그 특성을 잃어버리기 때문에 비정질합금 분말의 성형재화에 대한 연구는 지금까지 비정질상을 유지한 채 고밀도의 성형재를 제조하는 데 연구의 초점을 두어왔다. 그러나 비정질합금은 일반적으로 용점의  $1/2(T_M/2)$  이하의 저온에서 결정으로 천이해버리기 때문에 비정질분말의 연화와

확산이 일어나지 않는 저온영역에서 단시간내에 성형화하지 않으면 안된다. 따라서 비정질상을 유지한 채 고밀도의 성형재를 제조하는 것은 그렇게 용이하지 않다. 이같은 성형재화 방법에 대한 연구는 폭발성형법[1]을 시초로 하여 가스충충격법[4-10], 열간프레스법[2,4], HIP[11], 정적 초고압성형[6,12]법 등 특별한 방법에 의하여 성형재화의 제조를 시도되어 왔다. 그러나 열간압연법 및 압출성형법[13,14] 등과 같은 일반적인 실용적인 방법에 의한 성형재의 제조는 물론 비정질상을 결정화시켜서 성형재[15-17]를 제조하고자 하는 연구가 일부 시도되고 있으나 아직까지 활발한 실정은 아니다.

본 연구에서는  $Al_{86-(x+y)}Ni_xCe_yMg_4$ 계 합금을 우선 단를 멜트-스피닝법을 이용하여 합금원소인 Ni과 Ce의 조성에 따른 비정질상의 형성 범위를 조사하였다. 비정질상이 형성된 합금조성중에 Ni과 Ce의 조성이 가능한 적은 합금을 가스분사의 모합금으로 하고, 이를 헬륨가스 분사(He gas atomization)하여 분말상의 합금

부경대학교 공과대학 재료공학과 (Dept. of Materials Eng., Pukyong National University)  
\*부경대학교 공과대학 생산가공공학과 (Dept. of Production & Welding Eng., Pukyong National University)

을 제조하였다. 제조된 분말상의 특성을 조사한 후 이들 분말을 열간압출법을 이용하여 성형재로 제조하고, 제조된 성형재의 기계적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

Al-Ni-Ce-Mg계 합금 시료는  $5.3 \times 10^3$  Pa로 진공한 후  $8 \times 10^3$  Pa의 아르곤가스 분위기하에서 아크용해된 Al-Ni-Ce합금과 Al-37wt%Mg합금을 고주파 진공 용해하였다. 리본상 시료는 아르곤가스 분위기하에서 약 750°C로 고주파유도 용해한 후, 직경이 0.3~0.5 mm인 투명 석영관의 노즐을 통하여 40 m/s의 원주속도로 회전하고 있는 직경 200 mm인 동제 롤에 용탕을 아르곤가스로 분사하여 제조하고, 제조된 리본에서 비정질상이 형성되는 화학조성 범위를 우선 조사하였다.

비정질상이 형성된 리본상에서 최적의 화학조성으로 결정된 합금을 모합금으로 하여 가스분사기에서 9.8 MPa의 헬륨(He)가스로 분사하여 분말상 시료를 제조하였다. 사이클론에서 회수한 분말중 32  $\mu$ m 이하로 분급된 분말(이하 “-32  $\mu$ m 분말”이라 함) 20-25 g을 동(Cu)제 캔(외경 23 mm, 내경 20 mm)에 약 80%의 충전율로 충전하고,  $1 \times 10^3$  Pa의 진공하에서 10-20 K/min의 승온속도로 가열한 후 15분 유지하여 탈가스를 하였다. 탈가스된 빌레트를 탈가스시의 가열온도와 동일하게 가열하여 100톤 압출기에서 단면감소율은 90%, 압출속도는 2.5 mm/s, 다이스 반각은 60°로 압출한 후 바로 수냉하였다.

상분석에 사용한 X-선원으로는 CuK $\alpha$ 선을 이용하고 관구전압 35 kV, 2 $\theta$ 를 20-80°의 범위내에서 2°/min의 속도로 회절각도를 측정하였다. 비정질합금의 열분석은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 0.67°K/s의 승온속도로 가열하면서 아르곤가스 분위기하에서 행하였다.

인장시험은 변형속도를  $(5.6 \sim 6.7) \times 10^{-4}$ /s로 하였다. 분말과 성형재 조직의 관찰은 주사전자현미경(가속전압 20 kV) 및 투과전자현미경(가속전압 200 kV)을 이용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 비정질화에 미치는 화학조성의 영향

Fig. 1은 Al-4Mg합금에서 Ni와 Ce의 조성변화에 대한 생성상, 즉 FCC-Al상, 비정질상, 비정질상+FCC-Al상의 형성범위를 나타내고 있다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 Ce 조성이 4% 미만에서는 Ni농도가 증가해도 비정질상의 형성이 이뤄지지 않고 있다. 그러나 Ce 조성이 4%에서는 Ni의 농도가 증가해서 8%에 이르면 완전한 비정질상이 나타나는데 반하여, Ni 조성이 4%에서 Ce의 농도가 8%가 되어도 완전한 비정질상이 아닌 비정질상+FCC-Al상이 형성됨을 알 수 있다. Al<sub>86-x</sub>(Ni+Ce)<sub>x</sub>Mg<sub>4</sub>계 합금에서 Ce농도에 비하여 Ni농도의 증가가 비정질상의 생성에 더 효과적임을 보이고 또한 생성상, 즉 비정질상이나 비정질상+FCC-Al상의 조성범위가 고Ni 및 고Ce 농도 영역측으로 이동하고 있음을 볼 수 있다. 따라서 Al<sub>86-(x+y)</sub>Ni<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>Mg<sub>4</sub>계 합금에서 비정질상이 생성되는 Ni과 Ce의 화학조성중 Ni농도가 다소 높은 Al<sub>86</sub>Ni<sub>6</sub>Ce<sub>4</sub>Mg<sub>4</sub> 합금을 헬륨가스분사를 위한 최종 합금조성으로 하였다.

### 비정질 분말상의 생성 및 특성

Fig. 2(a)는 Al<sub>86</sub>Ni<sub>6</sub>Ce<sub>4</sub>Mg<sub>4</sub> 합금 약 500 g 정도를 아크 및 고주파유도로에서 용해하고 가스 분사장치에서 9.8 MPa의 헬륨가스로 분사한 후 회수한 분말중 -32

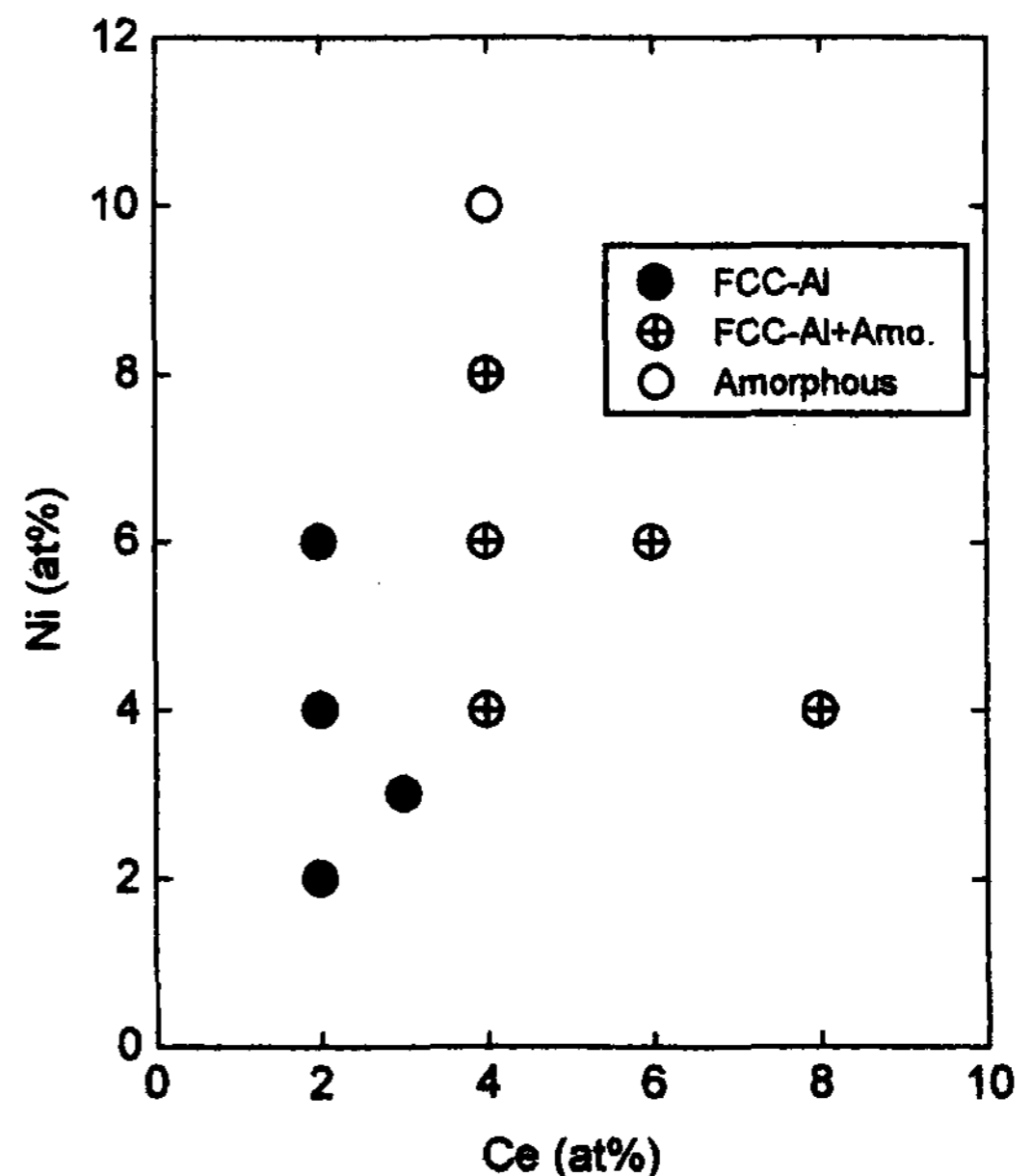


Fig. 1. The effect of Ni and Ce on the formation of an amorphous phases in Al<sub>86-(x+y)</sub>Ni<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>Mg<sub>4</sub> alloy produced by melt spinning.

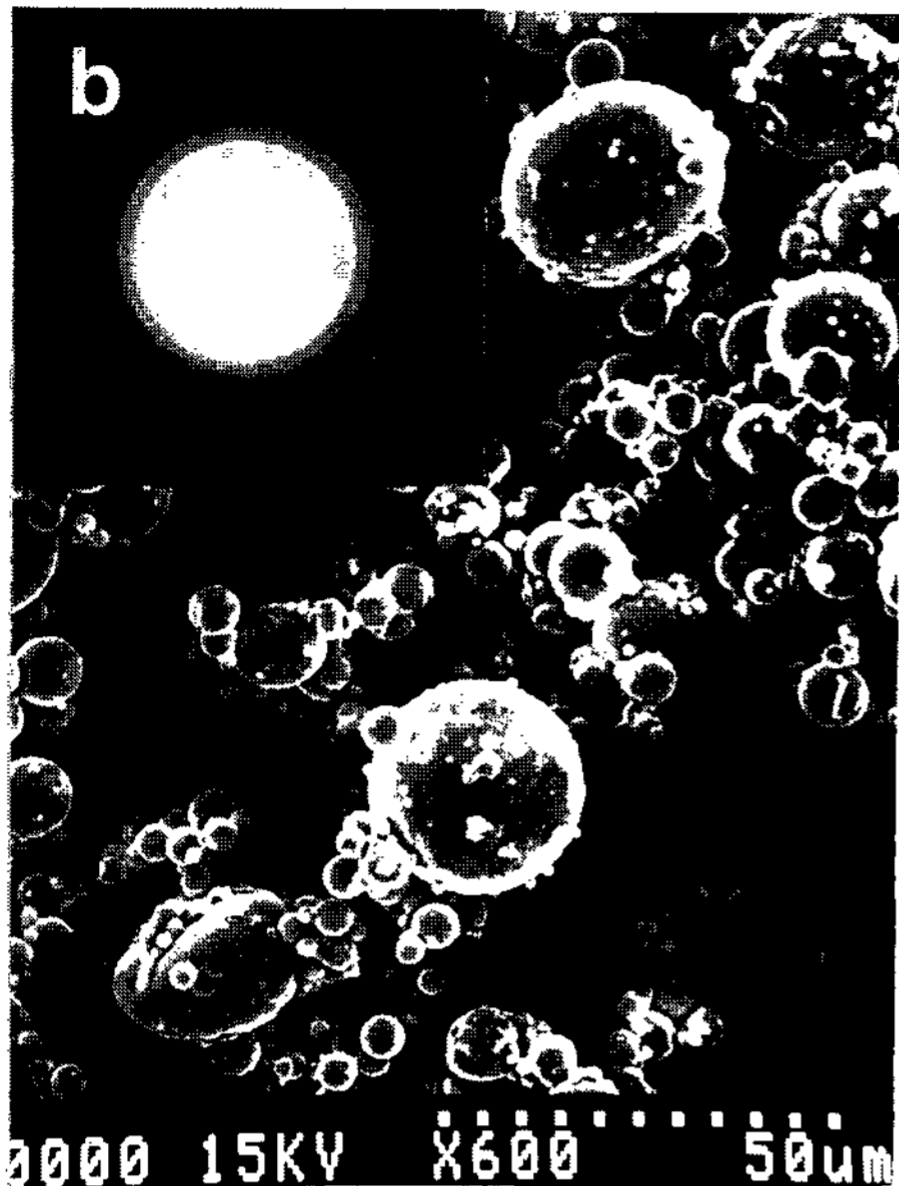


Fig. 2. SEM micrograph(a) and TEM diffraction pattern(b) of  $Al_{86}Ni_6Ce_4Mg_4$  alloy powders atomized by He gas.

$\mu m$  분말의 주사전자현미경 사진이다. 그림에 나타난 바와 같이 회수된 분말은 거의 구형이며,  $-32 \mu m$  분말 중  $20 \mu m$  이하로 분급된 분말(이하 “ $-20 \mu m$  분말”이라 함)이 무게비로 85% 이상을 나타내었다. Fig. 2(b)는  $-20 \mu m$  분말의 투과전자현미경에 의한 회절상으로 전형적인 비정질상 외에 FCC-Al상이 혼재한 피-크가 나타난 것으로 보아  $-20 \mu m$  분말에 Al-결정상이 단범위에 걸쳐 매우 미소하게 복합조직으로 구성되어 있음을 시사하고 있다.

Fig. 3(a)는 헬륨가스 분사된 상태의 분말에 대한 X-선 회절도형이고, Fig. 3(b)는  $-20 \mu m$  분말의 X-선 회절도형을 나타낸다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 헬륨가스 분사된 상태의 분말에서는 비정질상은 물론 FCC-Al상을 포함한  $Al_3Ni$  및  $Al_3Ce$  등의 화합물이 이미 생성되어 있음을 알 수 있고, Fig. 3(b)의  $-20 \mu m$  분말에서는 비정질상을 포함하여 생성되는 결정상은 FCC-Al상뿐임을 알 수 있다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)의 비교에서 가스분사중 비교적 냉각속도가 크다고 여겨지는 헬륨가스를 분사하여 완전한 비정질상만을 생성시키기 위해서는 보다 큰 압력으로의 분사가 필요하다는 것을 추정할 수 있다.

Fig. 4(a, b, c)는 헬륨가스 분사된 상태(As-sprayed)의 분말과  $-32 \mu m$  및  $-20 \mu m$  분말의 DSC분석 결과를

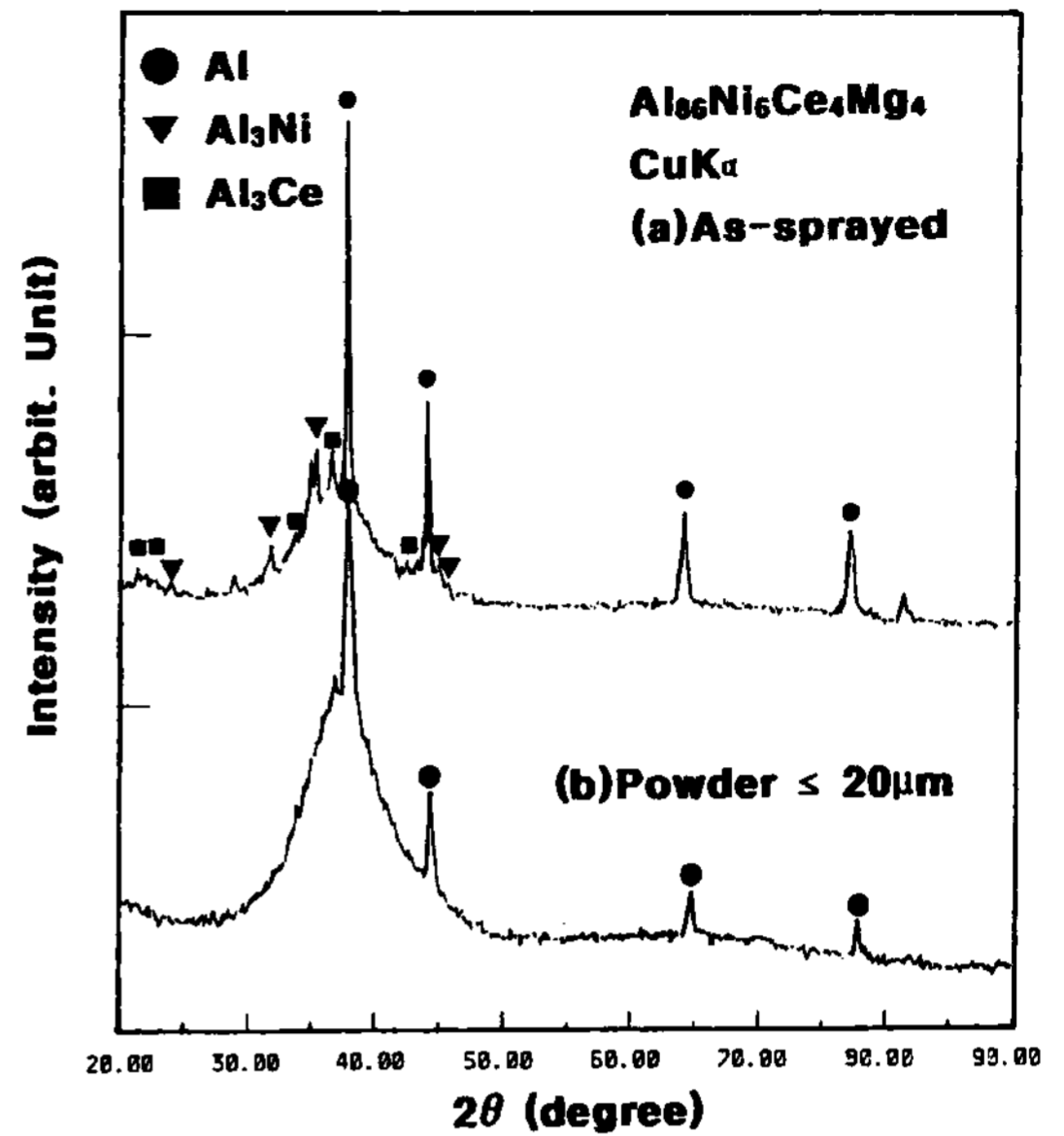


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $Al_{86}Ni_6Ce_4Mg_4$  alloy powders. (a) as-sprayed powder, (b) powder below  $20 \mu m$ .

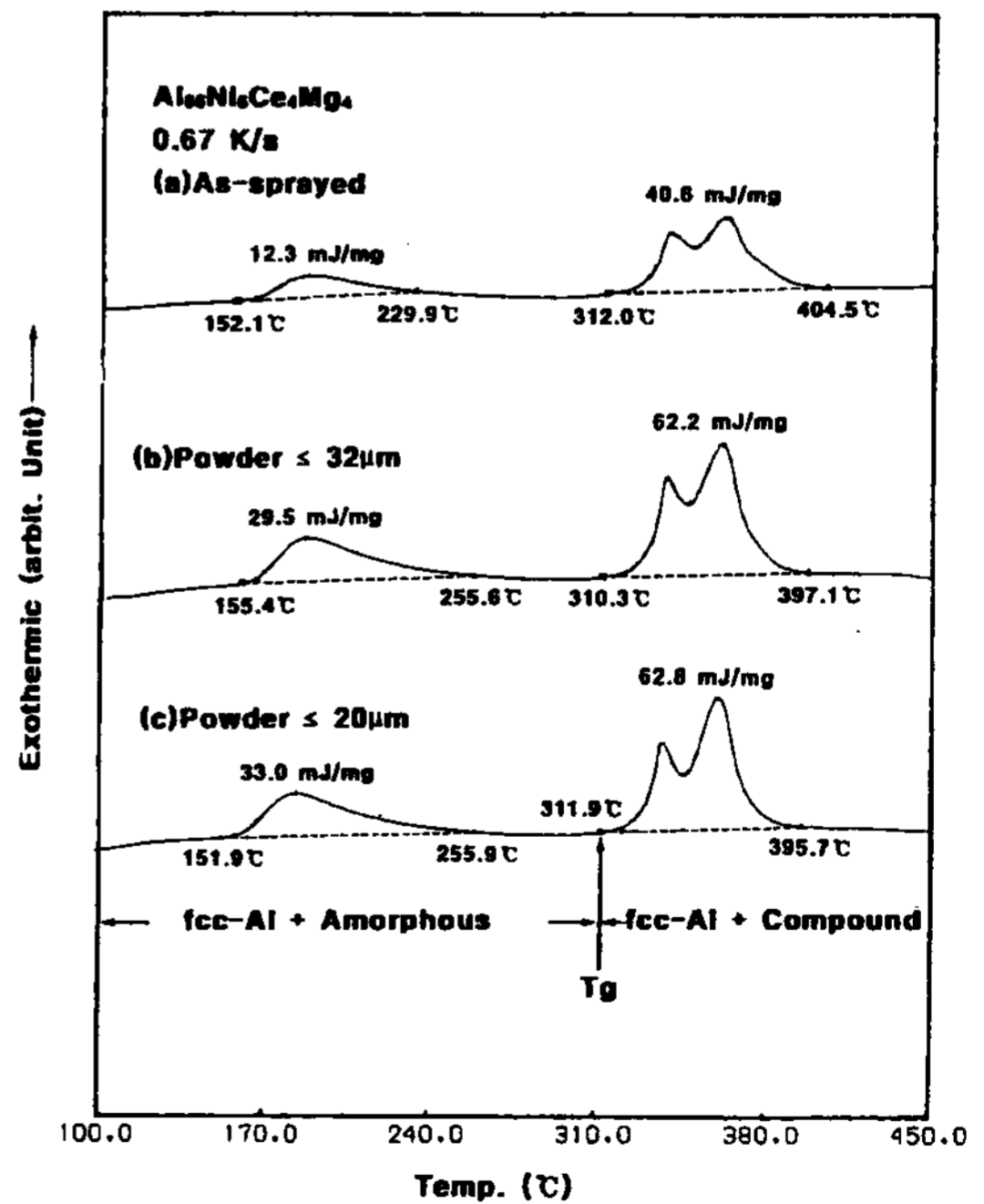


Fig. 4. DSC curves for formation of an amorphous, fcc-Al and compound phases of  $Al_{86}Ni_6Ce_4Mg_4$  alloy powders. (a) as-sprayed powder, (b) powder below  $32 \mu m$  and (c) powder below  $20 \mu m$ .

각각 나타낸 그림이다. 그림에서 결정화는 2단계로 나타나며, 우선 저온측에서의 완만한 발열피크는 Al-결정상의 석출에 의한 것이고 고온측에서의 날카로운 발열피크는 화합물상의 석출에 의한 것이라고 할 수 있다. 저온측의 Al-결정상의 석출온도 범위는 약 150°C에서 256°C이고, 고온측의 화합물상의 석출온도 범위는 약 310°C 부근에서 시작하여 약 405°C 정도에서 종료되고 있다.

한편 그림의 비교에서 알 수 있는 바와 같이 분사상태의 분말보다 -20 μm 분말의 저온측 및 고온측의 피크가 훨씬 큰 것으로 보아 분사상태에서는 결정상과 화합물이 기석출되어 있는 분말이 -20 μm 분말에서 보다 상당량 혼재되어 있음을 알 수 있다. 또한 -32 μm과 -20 μm의 분말크기에 따른 비교에서 고온측의 화합물 석출에 대응하는 피크는 차이가 거의 없으나, 저온측의 Al-결정상의 석출에 기인하는 피크는 분말크기가 작은 -20 μm 경우가 큰 것으로 보아 분말크기가 작을수록 비정질상을 보다 많이 포함하고 있는 것으로 판단된다.

**분말의 성형 및 성형재의 기계적 성질**

Fig. 5(a), (b), (c)는 빌레트를 탈가스시의 가열온도와 동일하게 가열하여 압출한 후 바로 수냉한 성형재의 단면조직을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 저온측의 Al-결정상의 석출온도범위가 약 150°C에서 256°C이고, 고온측의 화합물상의 석출온도 범위가 약 310°C에서 시작하여 약 405°C에서 종료되고 있는 것으로 보아 미세조직은 거의 결정화된 상태임을 추론할 수 있다. 한편 Fig. 5(a)의 400°C에서 압출한 성형재의 경우 직경 -20 μm 이하의 분말이 분사상태의 원형대로 일부 잔존하고 있고, 또한 기지와 분말간 경계면에 미세한 공극이 분포하고 있다. 이같은 현상은 분말입자간 결합이 불량하게 되어 성형재의 치밀화를 저감시키며, 압출시 가열온도에서의 유지시간이 비교적 짧았기 때문에 확산이 불충분하여 성형재의 인장강도에 영향을 미칠 것이 예상된다.

Fig. 5(b)의 450°C에서 압출한 성형재에 있어서 분사상태의 원형분말이 잘 관찰되지 않을 뿐 아니라 분사상태의 분말형상이 구형으로부터 파괴되고 있는 현상이 관찰되고 있다. 이것은 압출의 제공정이 동일한 조건하임을 감안하면 450°C가 비교적 고온이라는 요인에 의하여 분말간의 결합이 원활하게 되어 작용응

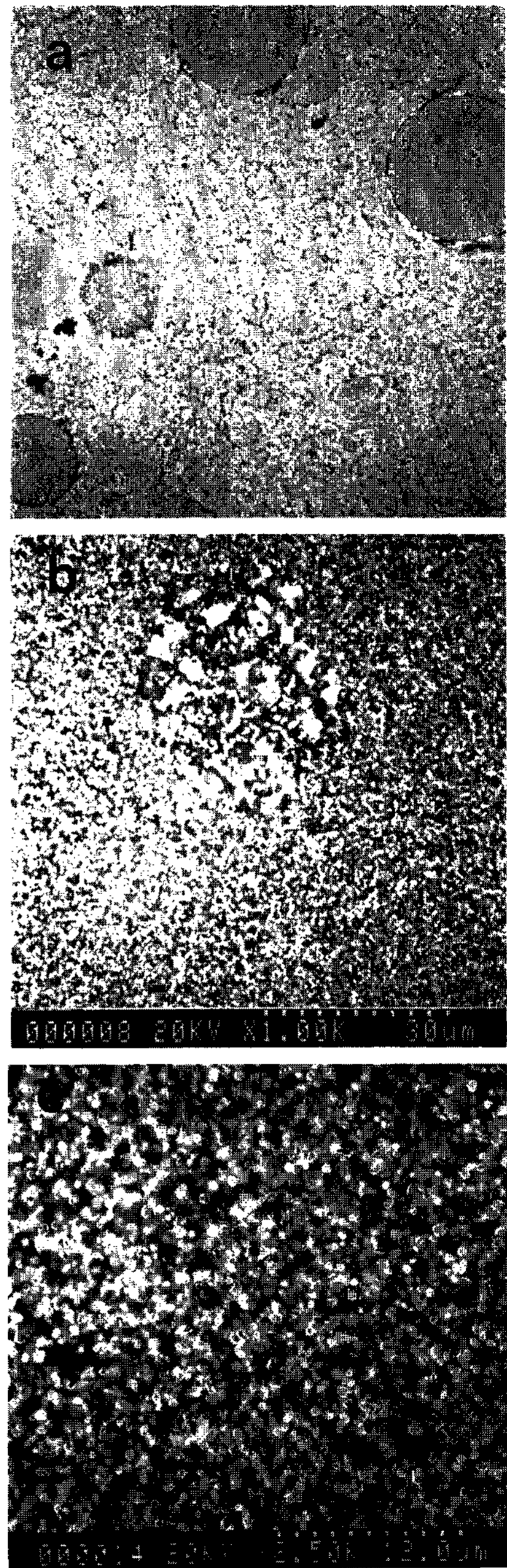


Fig. 5. Microstructures of Al<sub>86</sub>Ni<sub>6</sub>Ce<sub>4</sub>Mg<sub>4</sub> bulk alloy extruded at (a) 400°C, (b) 450°C and (c) 500°C, respectively.

력이 충분히 전달되었기 때문이라고 사료된다. Fig. 5(c)는 500°C에서 압출한 성형재의 조직사진으로 입자



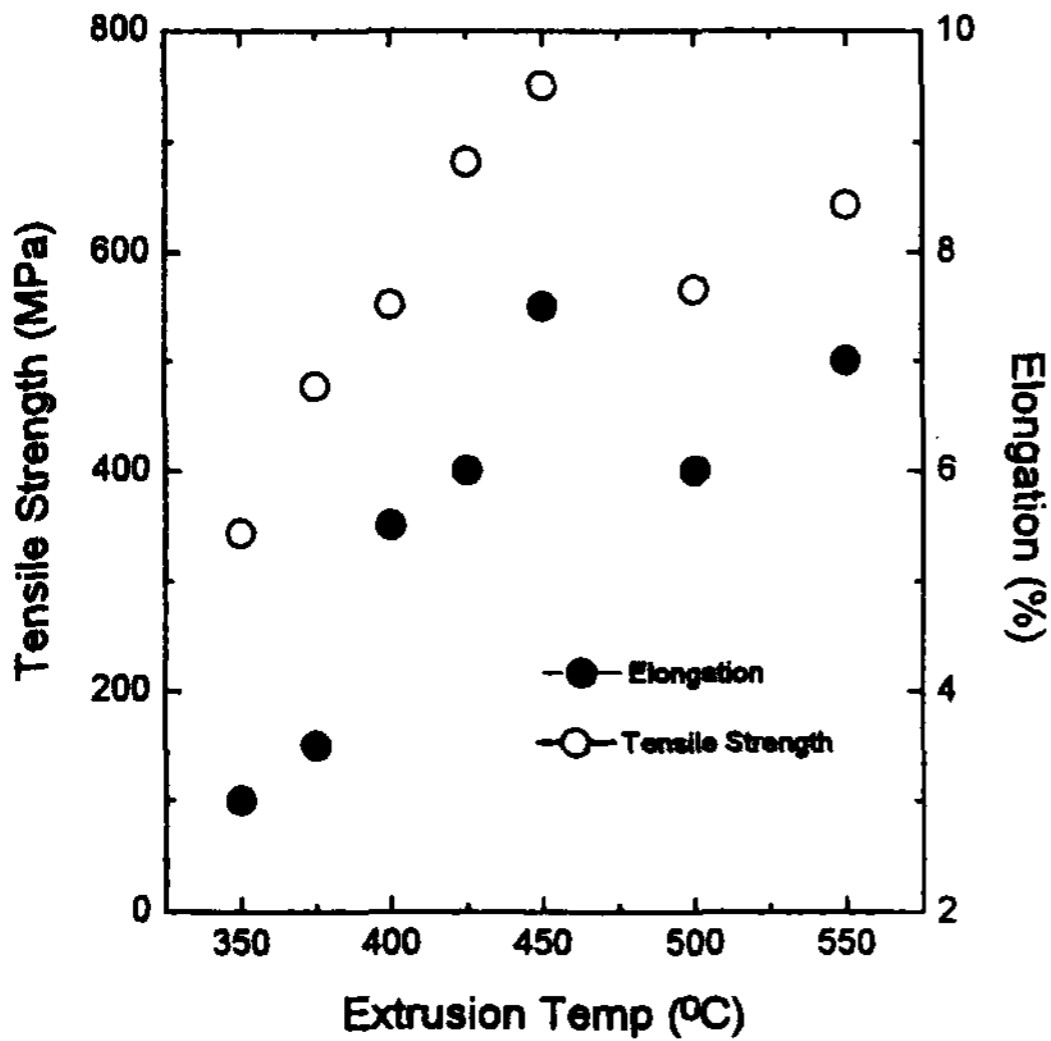


Fig. 6. Tensile strength and elongation of  $Al_{86}Ni_6Ce_4Mg_4$  bulk alloy by hot extrusion at various temperatures.

크기가 대략  $0.5 \mu m$  이하로 상당히 미세함을 알 수 있다. 따라서 비정질합금 분말의 성형시 조직의 치밀화를 통한 고강도화를 달성하기 위하여 탈가스, 압출온도와 압출비에 대한 검토가 더욱 적극적으로 이뤄져야 한다고 판단된다.

Fig. 6은 성형재의 압출온도에 변화에 대한 인장강도, 연신율 및 경도값의 변화를 나타낸 것이다. 압출온도가 높아질수록 인장강도 및 연신율이 증가하여 알루미늄계 비정질합금의 일반적인 열간압출온도인 대략  $400^\circ C$  보다 다소 높은  $450^\circ C$ 에서 압출한 경우 상온인장강도가 약 750 MPa, 연신율이 약 7.5%로 극대값을 나타내었다. 한편 Fig. 7은  $450^\circ C$ 에서 압출한 성형재의 투과전자현미경에 의한 미세조직을 나타낸 것이다.

#### 4. 결 론

Al-Ni-Ce-Mg계 합금을 단롤 급속응고하여 비정질상이 형성되는 화학조성의 범위를 조사하고, 비정질상이 형성되는 화학조성중  $Al_{86}Ni_6Ce_4Mg_4$ 를 헬륨가스로 분사하여 분말상을 제조하였다. 제조된 분말상과 이들 분말을 열간압출법을 이용하여 제조한 성형재의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 단롤 급속응고하여 제조한  $Al_{86-(x+y)}Ni_xCe_yMg_4$ 계 합금에서 비정질상을 생성은 Ni과 Ce의 농도가 많을



Fig. 7. TEM micrograph of  $Al_{86}Ni_6Ce_4Mg_4$  bulk alloy extruded at  $450^\circ C$  temperatures.

수록 증가하는 경향을 나타내었으며, Ce 보다는 Ni 농도의 증가가 더 효과적이었다.

2) 헬륨가스로 분사하여 제조한  $Al_{86}Ni_6Ce_4Mg_4$  합금 분말을 분급한 결과  $-20 \mu m$  이하 분말이 무게비로 85% 이상을 나타내었으며,  $-20 \mu m$  이상 크기의 분말에서는 Al-결정상과 화합물( $Al_3Ni$  및  $Al_3Ce$ )이 기석출하고 있었으며, 그리고 분말크기가  $-20 \mu m$  이하에서는 단범위의 미세한 Al-결정상이 복합 혼재된 비정질상을 생성하는 결과를 나타내었다.

3) 헬륨가스분사하여 얻어진 비정질상과 미세 결정상이 혼재한 복합조직을 갖는  $Al_{86}Ni_6Ce_4Mg_4$  합금분말을  $450^\circ C$ 에서 압출성형한 성형재에서 약 750 MPa의 상온인장강도와 7.5%의 신율을 얻었다.

4) 열간압출온도가  $450^\circ C$  보다 낮은 경우 일부 분말 ( $-20 \mu m$  이하)이 분사상태의 원형대로 잔존하고 있고, 또한 이들 분말과 기지간 경계면에 미세한 공극이 분포함을 나타내었다.

#### 후 기

본 연구는 부경대학교(구부산공업대학교) 기성회 학술진흥연구비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사

를 드립니다.

## 참 고 문 헌

- [1] C.F. Cline and R. Hopper: Scripta Met., 11 (1977) 1137  
 [2] S.A. Miller and R.J. Murphy: Prod. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, (1981) 137  
 [3] D.G. Morris: J. Mater. Sci., 17 (1982) 1789  
 [4] D.G. Morris: Rapidly Quenched Metals, eds. S. Steeb and H. Warlimony, North-Holland, Amsterdam, (1985) 137  
 [5] R. Hasegawa and C.F. Cline: Rapidly Quenched Metals, eds. S. Steeb and H. Warlimony, North-Holland, Amsterdam, (1985) 1667  
 [6] Y. Kawamura, M. Tagagi, M. Senoo and T. Imura: Mater. Sci. Eng., 98 (1988) 415  
 [7] 河村能人, 井上明久, 増本健: 紛體 および 粉末冶金, 38(1991) 948  
 [8] D.G. Morris: Met. Sci., 14 (1980) 215  
 [9] L.E. Murr, S. Shankar, A.W. Hare and K.P. Staudhammer: Scripta Met., 17 (1983) 1353  
 [10] T. Negishi, T. Ogura, T. Masumoto, T. Goto, K. Fukuo-ka and Y. Syono: J. Mater. Sci., 20 (1985) 399  
 [11] R. Hasegawa, R.E. Hathaway and C.F. Chang: J. Appl. Phys., 57 (1985) 3566  
 [12] D. Raybould and C.F. Cline: Rapidly Solidified Cryst. Alloys, (1985) 111  
 [13] H.H. Liebermann: Mater. Sci. Eng., 46 (1980) 241  
 [14] Y. Kawamura, M. Tagagi, M. Akai and T. Imura: Mater. Sci. Eng., 98 (1988) 449  
 [15] Y. Kawamura, A. Inoue, K. Sasamori and T. Masumoto: Scripta Met., Vol.29-2 (1993) p275  
 [16] Y. Kawamura: Doctoral Thesis, Tohoku Univ., Sendai, (1993)  
 [17] 裴且憲, 鄭海用, 河村能人, 井上明久: 大韓金屬學會誌, 33-8 (1995) 1069

## 미국 주조공학회 강좌

- **Electrical Equipment & Furnace Maintenance:**  
'97. 5. 13~15(3일간) 매일 08:45~16:00시  
미국주조공학회 기술연구소(Des Plaines, Illinois)
- **Analysis Reduction of Casting Defects:**  
'97. 5. 20~22(3일간) 매일 09:00~16:00시  
Holiday Inn French Quarter(Perrysburg, Ohio)
- **The Effective Application of Core and Mold Coatings:**  
'97. 5. 21~22(2일간) 매일 08:45~16:00시  
미국주조공학회 기술연구소(Des Plaines, Illinois)