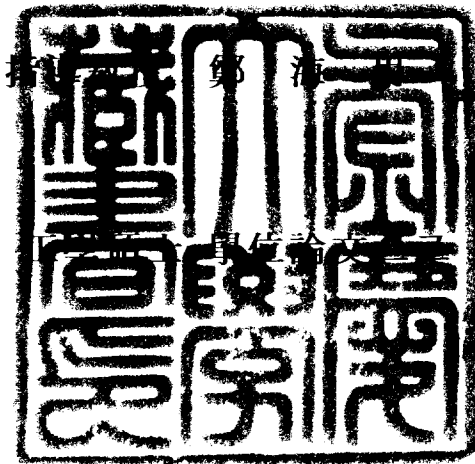


工學碩士 學位論文

Fe계 벌크 비정질 합금의 제조
및 그 특성에 관한 연구

이 論文을 提出함



2005 年 8 月

釜慶大學校 大學院

材料工學科

金 仁

金 仁의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005 年 8 月

主 審 工 學 博 士 金 星 圭



委 員 工 學 博 士 裴 且 憲



委 員 工 學 博 士 鄭 海 用



목 차

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	
2.1 비정질 합금의 정의	3
2.2 비정질 합금의 특성	4
2.2.1 유리전이(Glass transition)	4
2.3 비정질 합금의 발전과정	7
2.3.1 비정질 합금의 출현	7
2.4 비정질형성에 영향을 주는 인자	12
2.4.1 액상의 응고	15
2.4.2 균일 핵생성(Homogeneous Nucleation)	18
2.4.3 불균일 핵생성(Heterogeneous Nucleation)	19
2.4.4 Viscosity와 Trg의 관계	20
2.4.5 High glass forming ability 인자	21
2.5 기계적 성질	23
2.5.1 비정질 합금의 파괴거동	24
3. 실험 방법	26
3.1 합금설계	26
3.2 모합금제조	26
3.3 급속 응고법을 이용한 리본 시편 제조	29
3.4 벌크 시편의 제조	29
3.5 구조분석	32
3.5.1 X-선 회절 분석	32
3.5.2 전자현미경 관찰(TEM)	32
3.5.3 주사전자 현미경 관찰(SEM)	33
3.6 열분석	33
3.6.1 시차주사열량 분석	33

3.6.2 시차열분석	34
3.7 기계적 특성 평가	34
3.7.1 압축 시험	34
3.7.2 미소 경도 시험	34
4. 실험결과 및 고찰	35
4.1 비정질 형성능	35
4.2 Fe-Mo-C계에서 탄소량에 따른 열적특성	36
4.3 반금속원소 복합첨가에 따른 비정질 형성능	37
4.4 Mo의 조성에 따른 비정질 형성능	43
4.5 Cr첨가의 영향	46
4.6 P첨가의 영향	51
4.7 Mn첨가의 영향	55
4.8 기계적 특성 평가	62
5. 결론	65
참고문헌	66

A Study on Fabrication and Properties of Fe-based Bulk Amorphous Alloys.

In Kim

*Department of Materials Science and Engineering, Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

$\text{Fe}_{51-x}\text{Mo}_{15}\text{Mn}_x\text{Cr}_7\text{C}_{15}\text{B}_7$ ($x = 5, 7, 9, 11$ at%) alloys were obtained by melt spun(ribbon) and Suction casting(bulk) method. Their thermal stability, glass forming ability and mechanical property as well as the effects of additional element have been investigated.

When 5~11 at% Mn is added to $\text{Fe}_{56-x}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_7\text{C}_{15}\text{B}_7$, T_{rg} vlaue are ranging from 0.606 to high value of 0.615 and ΔT_x are from 52K to 65K.

The bulk amorphous $\text{Fe}_{51-x}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_7\text{Mn}_x\text{C}_{15}\text{B}_7$ alloy rod of 3mm diameter was fabricated by suction casting.

Hardness measurement show vickers hardness in the range of 1100~1150_v for $\text{Fe}_{51-x}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_7\text{Mn}_x\text{C}_{15}\text{B}_7$.

H_v and Yield Strength increased with increase Mn content and the largest value obtained for the $\text{Fe}_{45}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_7\text{Mn}_{11}\text{C}_{15}\text{B}_7$ bulk amorphous alloy.

1. 서 론

첨단 산업의 발달로 인해 극소형화, 경량화, 고강도화, 고효율화가 급속히 진행되고 친환경적인 재료의 필요성이 대두됨에 따라 이러한 요구를 모두 충족시킬 수 있는 소재의 필요성이 증대되고 있다. 구조용 금속재료로서 벌크 비정질 합금은 Liquid structure와 유사한 원자배열을 가지며 기존의 결정질 금속에 비해 기계적 강도가 매우 우수하고 독특한 물리적/화학적 특징을 가지고 있어 광범위한분야에 적용 가능하리라 사료된다. 이와 같은 이유로 벌크 비정질 합금은 90년대 초부터 선진국에서 주도적으로 연구를 진행 중이다. 1960년대 Duwez에 의해 $Au_{75}Si_{25}$ 합금에서 비정질 합금이 최초로 발견된 이후⁽¹⁾ 많은 합금계에서 비정질이 제조되고 있지만 공정상의 어려움으로 인해 한계에 부딪혀 있는 실정이다. 비정질합금은 고강도 소재이며, 우수한 내부식성 및 내마모 저항성, 낮은 전기 및 열전도도, 우수한 자기적 특성 등 결정질재료에 비해 탁월히 우수한 물성을 갖추고 있는 이상적인 재료이다.⁽²⁾

또한 비정질 재료의 가장 큰 장점으로는 비정질벌크합금의 승온시 결정화 이전에 50K정도의 구간동안은 Viscosity가 낮은 과냉각액상으로 존재하며 냉각시 이 과냉각상은 다시 비정질합금으로 천이한다.⁽⁴⁾ 이러한 특성이 가공을 매우 용이하게 할 수 있으며 유리전이온도가 낮으므로 에너지 절약적인 측면에서도 큰 장점을 지닌다. 또한 최근에는 적절한 결정화 처리를 통해 nano size의 미세구조를 갖는 소재의 연구가 활발히 진행 중이다. 그러나 이러한 비정질상을 얻기 위해서는 높은 냉각속도가 필요하므로 상업적으로는 활성화 되지 못하고 있는 실정이다. 우수한 비정질재료의 특성을 가시화시키기 위해서는 벌크합금의 제조가 필수적이나 공정상 어려움을 겪고 있다. 최근 선진국을 중심으로 Zr계, Cu계, Mg계, Fe계 등 다양한 합금계

에서 낮은 냉각속도에서도 제조가 가능한 벌크비정질 합금의 연구에 주력하고 있다. 그중에서도 Fe계 합금의 경우에는 분위기 제어가 비교적 용이하고 강도적인 측면에서도 다른 합금계에 비해 월등히 우수하다. 이러한 장점에도 불구하고 낮은 비정질 형성능 때문에 연구 실적이 기대에 미치지 못하고 있었다. 최근 들어 일본의 Inoue 교수에 의해 많은 합금계가 발견되었다.⁽⁵⁻⁹⁾ 이러한 합금은 결정화 이전에 넓은 과냉각액체영역(ΔT_x)과 유리전이온도(T_g)가 존재하며 다 성분계로 이루어져 있다. 이러한 합금계의 발견을 시작으로 벌크비정질합금의 연구가 가속화 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 Fe합량이 50at% 이상인 합금계 중에서 비정질형성능이 우수하다고 알려진 Fe-Mo-C-B계를 기본으로 하여 Cr, Mn 등의 전이금속이과 P, Si등의 반금속을 5, 6 원소로 첨가하여 비정질 형성능(Glass Forming Ability: G.F.A)을 조사하였다. 열적특성을 조사해 비정질 형성능을 판단하였고 이를 토대로 하여 비정질 벌크합금 제조를 시도하였다.

2. 이론적 배경

2.1 비정질 합금의 정의

일반적인 고체는 점성(viscosity)이 상온에서 $10^{13.6} \text{Nsm}^{-2}$ 을 초과하는 재료를 말하며 적절한 응력 하에서는 어떠한 변형도 발생하지 않는다. 또한 결정구조에서 원자가 기하학적으로 연관된 하나의 결정격자를 가지고 주기적으로 배열하고 있는 이른바 장범위 병진 주기성(long range translational periodicity)을 하고 있다. 각각의 원자는 좁은 공간에서 열 진동을 한다. 액체재료의 경우 viscosity가 상온에서 10^3Nsm 정도이고 열 진동에 의해 병진주기성이 결여된 무질서한 원자구조 배열을 가지는데 원자들 간의 배열에 있어서 원자의 고유한 직경 이외에는 잉여의 공간이 존재하지 않으므로 dense random한 구조적 특징을 가진다. 이와 같은 원리로 용융된 금속을 급냉응고 시키면 액상 그대로의 원자구조를 지닌 체 응고된다. 이와 같은 상태를 비정질이라 한다. 비정질의 원자구조는 장범위적 주기성이 결여된 액체의 구조와 유사하며 이는 X-ray 회절분석에 의해 명확히 관찰될 수 있다.

X-ray 회절분석에서 비정질의 경우 하나의 넓은 회절패턴이 관찰되나 결정질의 경우 날카로운 여러 개의 Bragg peak이 관찰된다. 비정질과 Nano scale 의 다결정과는 구분이 어려우나 이 또한 유리천이 현상에 의해 구별되어질 수 있다.

2.2 비정질 합금의 특성

2.2.1 유리전이(glass transition)

비정질합금의 가장 중요한 특성은 유리전이이다. 유리전이란, 온도변화에 따라서 비정질 합금의 체적 및 열용량의 온도 의존적 특성인 비열이 불연속적으로 변화하는 현상을 말한다. 그러나 그 값은 결정이나 액체나 큰 차이가 없다. Fig. 1은 온도의 변화에 따른 비정질과 액상과 결정상의 비열 변화를 나타낸 것으로서⁽¹⁰⁾, T_g 에서 비열의 불연속적인 변화를 나타낸 것이다. T_g 이하의 비정질을 유리(glass)라 하고 T_g 에서 융고점(T_m) 이하까지의 비정질을 과냉각액체(undercooled liquid)라 한다. 또한 결정상의 T_m 에 대한 T_g 의 비로서 환산유리온도(reduced glass transition temperature, T_{rg})를 정의할 수 있다.

한편 일반적으로 액체를 서냉하면 T_m 에서 결정화된다. 냉각속도를 증가시키면 액상은 T_m 을 통과하여도 바로 결정화되지 않고 어느 온도까지 과냉 액체상태를 유지한다. 냉각속도를 빠르게 하여 저온까지 냉각시키면 액상 구조는 그대로 유지된 채 원자의 상호이동이 불가능하여 비정질화 된다. 이 고화되는 온도경계는 액상의 점성이 $10^{13.6} \text{Nsm}^{-2}$ 가 되는 지점으로 간주하며 이 때의 온도를 T_g 라 정의한다. Fig.2 는 액체에서 고체로의 냉각과정을 점도 변화의 측면에서 나타낸 것이다.⁽¹¹⁾

또한 유리전이는 부피변화과정을 통해 정의될 수 있다. Fig.3 는 액상을 냉각함으로써 나타나는 부피변화를 나타낸 것이다.⁽¹²⁾ 그림에서와 같이 T_m 에서 결정질 고상이 형성되는 경우에는 체적의 급격한 감소를 보이는 반면에 유리가 형성되는 경우에는 T_g 라 불리우는 온도영역에서 체적이 온도에 따라 점진적으로 감소하는 특징이 나타난다. 이와 같은 현상은 체적뿐만 아니라 엔트로피나 엔탈피의 온도에 따른 변화에서도 볼 수 있다. 유리전이

현상은 매우 복잡해서 아직도 완전히 이해하고 있다고는 보기 어렵다. 지금까지 자유부피, 열역학적 상전이, 엔트로피, 구조적인 이완, 점성 등 여러 가지 관점에서 유리전이에 대한 이론들이 전개되었지만 어떠한 다른 이론으로도 이 현상의 모든 국면이 설명되지는 않고 있다.

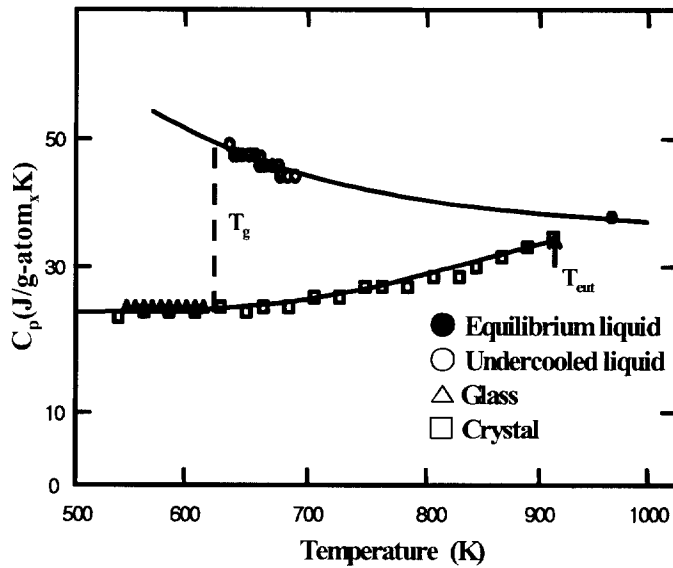


Fig. 1 heat capacity curves of the Zr-Ti-Cu-Ni-Be glass,
the corresponding liquid and crystalline solid
as a function of temperature

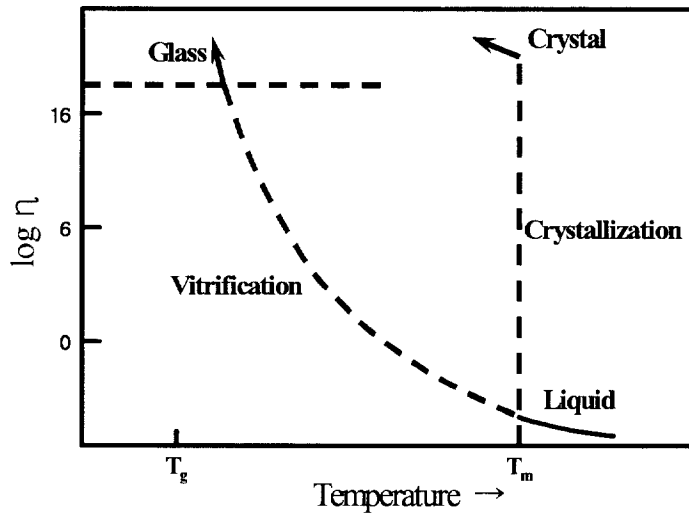


Fig.2 Viscosity(η)-Temperature(T) behavior corresponding to crystallization and vitrification of a metallic melt

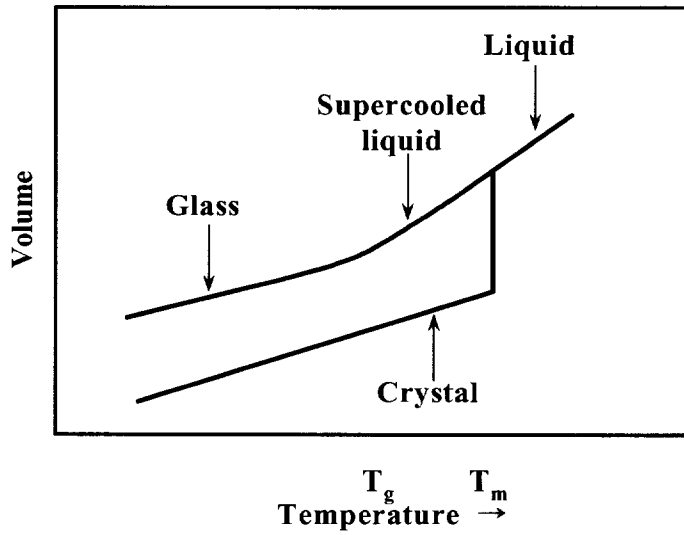


Fig. 3 Volume change during cooling of a liquid

2.3 비정질 합금의 발전과정

비정질 합금은 1970년 Caltech의 Duwez에 의해 $Au_{75}Si_{25}$ 합금에서 발견되었다.⁽¹³⁾ Duwez의 연구를 시작으로 다양하고 광대한 양의 연구가 수행되어 왔다. 이러한 연구를 통해서 비정질합금들의 구조와 특성이 결정질합금에 비해 우수한 것이 밝혀지면서 비정질합금에 대한 관심이 커져가고 다양한 분야에 적용이 고려되고 있다.⁽¹⁴⁻¹⁶⁾

1970년대 초와 1980년에 유리금속리본의 연속주조공정이 상업화 되면서⁽¹⁷⁾ 비정질합금의 연구가 더욱 가속화되고 비정질합금에 대한 학문적이고 상업적인 연구가 있었지만 냉각속도의 제한 때문에 얇은 리본의 제조에 국한되어 있어서 응용분야에 제약이 있었다. 학문적으로 Turnbull은 비정질합금에 큰 기여를 하였다. 그는 금속비정질 합금과 Silicate, 세라믹 유리, 폴리머 등과 같은 비금속 비정질금속유리에 명백한 유리전이 현상이 관찰됨을 발견하였다.⁽¹⁸⁻¹⁹⁾ 유리전이현상은 결정화 이전에 약간의 승온온도의 변화에 의해 관찰된다.⁽²⁰⁾ Turnbull은 이를 통해 유리환산온도(Glass Transition Temperature) $T_g = T_g/T_m$ 를 정의하였고 합금의 유리형성능 (Glass Forming Ability, G.F.A) 결정인자로 사용하였다.⁽²¹⁾ Turnbull정의에 의하면 $T_g/T_m = 2/3$ 일때 합금액상은 낮은 냉각속도에서도 비정질 상태로의 전이가 쉽다고 하였다.⁽²²⁾ 최근까지도 T_g 는 유리형성능을 정의하는 가장 효과적인 방법으로 인식되어지고 있다.

2.3.1 비정질합금 출현

1974년 Chen에 의해 Pd-Cu-Si합금에서 Suction-Casting법을 통해 $10^3 K/s$ 의 낮은 냉각속도에서 수 미리의 비정질합금을 제조하였다.⁽²³⁾ 1982년

Turnbull 에 의해 Pd-Ni-P-B합금에서 B_2O_3 플럭싱(Fluxing)을 이용해 불균일 핵생성을 제거함으로써 비정질 합금을 제조하였다.⁽²⁴⁻²⁵⁾

플럭싱을 통해 Pd-Cu-Si 합금에서 10K/s의 낮은 냉각속도에서도 수 센티미터 직경의 비정질 합금이 제조되었지만 Pd-Based합금은 Pd의 가격이 비싸 학문적으로는 가치가 있으나 상업적으로는 가치가 없어 더 이상 연구가 되지 않았다. 1980년대 MA법, 확산법, Ion-beam법, hydrogen absorption법 등 다양한 메카니즘의 비정질화 기술이 개발되었다. 이를 통해 다양한 종류의 비정질 금속이 제조되었다.⁽²⁶⁾

1980년 후반에 동북대학교의 Inoue교수에 의해 체계적으로 다원계 합금의 연구가 시작되었다.⁽²⁷⁻²⁹⁾ 또한 이를 통해 다시 비정질합금의 연구가 가속화되기 시작하였다.

MgCuY, LaAlNi, ZrAlNiCu, ZrAlNiCu(Ti,Nb), ZrTiCuNiBe, TiNiCuSn, CuZrTiNi, NdFeCoAl, LaAlNi, FeCoZrNbB, FeAlGaPCB, PrCuNiAl, PdNiCuP 등 다양한 합금계에서 비정질합금이 제조되어지기 시작했다. 최근에는 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 합금에서 0.10K/s의 낮은 냉각속도에서 직경10cm에 이르는 비정질합금의 제조에 성공하였다.⁽³⁰⁾ $(Zr_{82.5}Ti_{17.5})_{55}(Ni_{54}Cu_{46})_{18.75}Be_{26.25}$ 합금에서 가장 큰 과냉액상영역인 135K가 관찰되었다.⁽³¹⁾

Peker와 Johnson에 의해 발견된 vitalloy1 (vital) $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 합금조성은 벌크비정질합금에서 가장 널리 알려진 합금계이며 임계냉각속도가 1 K/s에 불과하다.⁽³²⁾ 이 합금조성으로 별도의 Fluxing 처리 없이 5~10cm의 벌크비정질 합금이 제조되었다. Table 1 에 다양한 벌크비정질합금의 조성과 발견된 연도를 나타내었다. 제조비용이 비싼 Pd, Pt, Au-based 합금으로부터 시작하여 비교적 가격이 경제적인 Zr, Ti, Ni-based 합금계로 연구가 진행되었으며 최근에는 가장 경제적인 Fe-based 벌크비정질합금의 연구로 집중되고 있는 추세이다.

Fig.4 에 다양한 비정질재료의 GFA를 나타내었다. Fig.4 에서 볼 수 있듯이 몇몇의 벌크비정질합금에서는 Silicate glasses 와 근접한 비정질 형성능이 관찰되고 있다.

Table2 에 전형적인 벌크비정질합금의 열적특성과 T_{rg} 를 나타내었다.

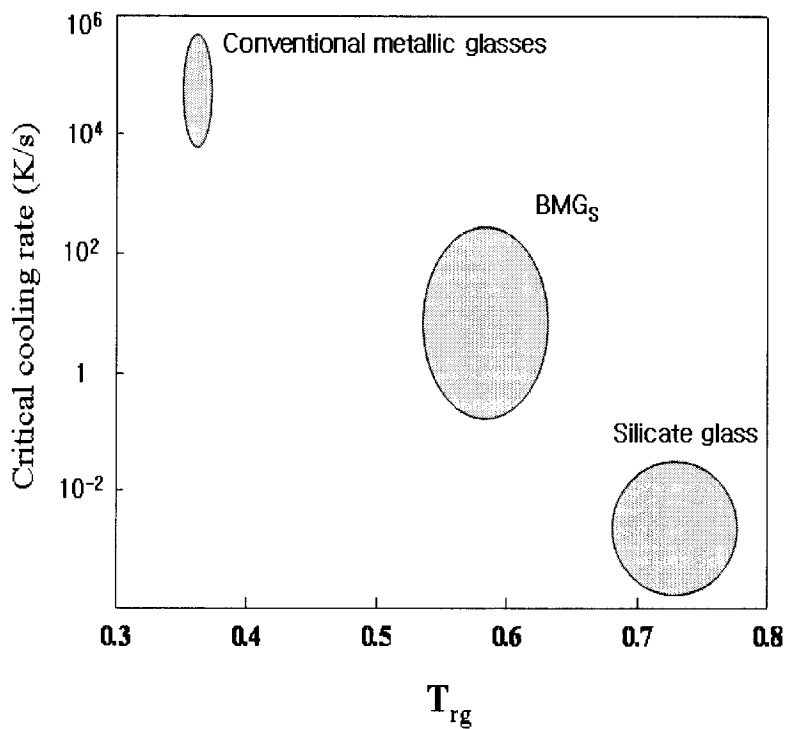


Fig. 4 A comparison of critical cooling rate and reduced glass transition temperature T_{rg} for BMG, silicate glasses and conventional metallic glasses.

Table 1 Typical bulk glassy alloy system and calender year when the alloys were found

BMG System	Year
Pd-Cu-Si	1974
Pt-Ni-P	1975
Pt-Ni-P	1975
Au-Si-Ge	1975
Pd-Ni-P	1982
Mg-Ln-Cu (Ln = lanthanide metal)	1988
Ln-Al-TM (TM =group transition metal)	1989
Zr-Ti-Al-TM	1990
Ti-Zr-TM	1993
Zr-Ti-Cu-Ni-Be	1993
Nd(Pr)-Al-Fe-Co	1994
Zr-(Nb, Pd)-Al-TM	1995
Cu-Zr-Ni-Ti	1995
Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)	1995
Pd-Cu(Fe)-Ni-P	1996
Co-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1996
Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Co-Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Ni-(Zr, Hf, Nb)-(Cr, Mo)-B	1996
Ti-Ni-Cu-Sn	1998
LaAlNiCuCo	1998
Ni-(Nb, Cr, Mo)-(P, B)	1999
Zr-based glassy composites	1999
Zr-Nb-Cu-Fe-Be	2000
Fe-Mn-Mo-Cr-C-B	2002
Ni-Nb-(Sn, Ti)	2003
Pr(Nd)-(Cu, Ni)-Al	2003
Fe-Mn-Zr-Nb-Mo-B	2003

Table 2 The composition of representative BMG systems, their glass transition temperature, T_g , onset temperature of crystallization, T_x , and onset melting point, T_m , and glass-forming ability represented by reduced glass transition temperature, T_{rg}

BMG	T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	T_{rg}
Mg ₈₀ Ni ₁₀ Nd ₁₀	454.2	477.7	725.8	0.63
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅	459.3	501.4	743.0	0.62
Mg ₇₅ Ni ₁₅ Nd ₁₀	450.0	482.8	717.0	0.63
Mg ₇₀ Ni ₁₅ Nd ₁₅	467.1	494.1	742.5	0.63
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	424.5	484.0	727.9	0.58
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	623.0	705.0	932.0	0.67
Zr _{46.25} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	622.0	727.0	909.0	0.68
Zr _{45.38} Ti _{9.62} Cu _{8.75} Ni ₁₀ Be _{26.25}	623.0	740.0	911.0	0.68
Zr ₄₄ Ti ₁₁ Cu ₁₀ Ni ₁₀ Be ₂₅	625.0	739.0	917.0	0.68
Zr _{38.5} Ti _{16.5} Ni _{9.75} Cu _{15.25} Be ₂₀	630.0	678.0	921.0	0.68
Zr ₄₈ Nb ₈ Cu ₁₄ Ni ₁₂ Be ₁₈	656.0	724.0	997.0	0.66
Zr ₅₇ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₈	676.7	725.4	1095.3	0.62
Zr ₅₇ Nb ₅ Cu _{15.4} Ni _{12.6} Al ₁₀	687	751	1092	0.63
Zr ₅₃ Ti ₅ Cu ₁₆ Ni ₁₀ Al ₁₆	697	793	1118	0.62
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	590.0	671.0	877.3	0.67
Pd _{81.5} Cu ₂ Si _{16.5}	633.0	670.0	1008.8	0.63
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	586.0	678.0	744.8	0.79
Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	713.0	763.0	1110.0	0.64
Cu ₅₄ Zr ₂₇ Ti ₉ Be ₁₀	720.0	762.0	1090.0	0.66
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀	467.4	547.2	662.1	0.71
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₀ Co ₅	465.2	541.8	660.9	0.70
Nd ₆₀ Al ₁₀ Cu ₁₀ Fe ₂₀	485.0	610.0	773.0	0.63
Nd ₆₀ Al ₁₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀ Fe ₅	430.0	475.0	709.0	0.61
Ti ₃₄ Zr ₁₁ Cu ₄₇ Ni ₈	698.4	727.2	1119.0	0.62
Ti ₅₀ Ni ₂₄ Cu ₂₀ B ₁ Si ₂ Sn ₃	726.0	800.0	1230.0	0.59
Pr ₅₅ Al ₁₂ Fe ₃₀ Cu ₃	551	626	845	0.65
Fe _{44.88} Mn _{19.72} Mo _{3.4} Zr ₄ Nb ₄ B ₂₄	863	935	1372	0.63

2.4 비정질 형성에 영향을 주는 인자

최근까지 비정질 형성에 관한 연구는 대부분 열역학, 속도론, 그리고 구조적 측면에서 다루어지고 있다. 1960년대 Turnbull은 비정질 형성은 깊은 공정과 직접 관련이 있으며 T_{rg} (reduced glass transition temperature)를 비정질 형성능의 척도로 사용하였다.⁽³³⁾ T_{rg} 가 1/2이면 급냉에 의해 비정질 형성이 가능하고 2/3이상이면 높은 결정화 저항성으로 인해 비정질 벌크가 형성될 수 있다고 제안하였다.⁽³⁴⁾ 최근에는 이와 함께 임계 냉각속도 R_c 도 그 척도가 될 수 있다고 보고되고 있다. Fig. 5 와 6 는 임계냉각속도, R_c 와 reduced glass transition temperature, T_{rg} 그리고 ΔT_x 와의 관계를 나타내었다. 과냉된 액상과 결정 고상의 비열차이를 적분함으로써 Gibbs free energy 차이를 구할 수 있는 데 Fig.7 는 각각 다른 비정질 합금의 ΔG 를 나타내었다. 열역학적 관점에서 보면 비정질 형성능력이 큰 합금은 결정상과 액상과의 Gibbs free energy차가 작아 ($\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f$) 낮은 ΔH_f 와 높은 ΔS_f 를 보인다. 고액간의 높은 계면에너지뿐만 아니라, 낮은 엔탈피와 높은 T_{rg} 또한 낮은 화학적 포텐셜로 인해 자유에너지는 감소한다. 이러한 열역학적 관점을 고려해 합금계를 다원화하면 무질서도가 증가하고 dense random packing이 용이하여 ΔH_f 를 감소시키는 반면 고/액간 계면에너지를 증가시킨다. 속도론적 관점에서 보면 과냉된 액상에서의 높은 점성도를 고려할 수 있다. 점성도가 높을수록 원자의 확산이 어렵고 핵생성과 성장을 억제한다.

구조적 측면을 보면 원자크기 차이에 의해 과냉된 액상에서 합금계의 밀도가 증가하고 이를 통해 고/액간 계면에너지를 증가시켜 결정상의 핵생성을 억제한다. 또한 장범위적으로 원자의 재배열을 저해한다.

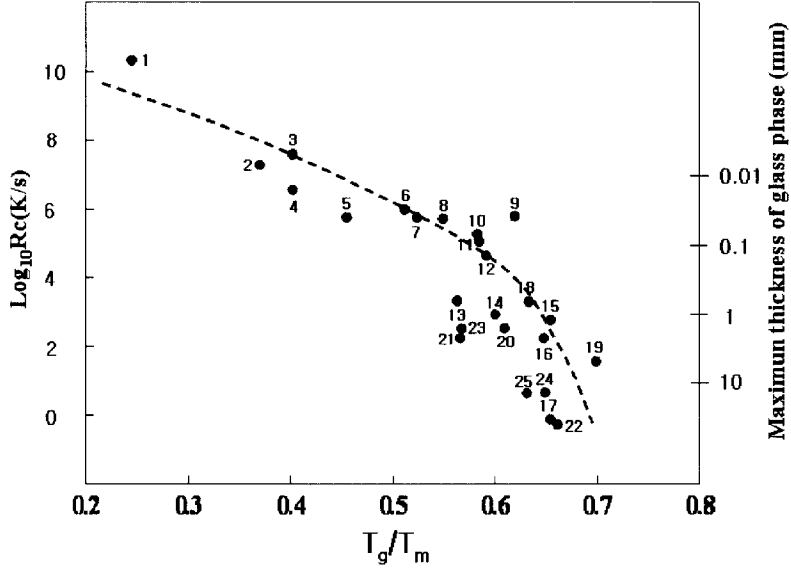


Fig. 5 Relationship between R_c , $t_{\max}$, and T_{rg} for typical amorphous alloys

- (1) Ni (2) $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ (3) $\text{Fe}_{89}\text{B}_{11}$ (4) Te (5) $\text{Au}_{77.8}\text{Ge}_{17.8}\text{Si}_{8.4}$ (6) $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$
(7) $\text{Fe}_{41.5}\text{Ni}_{41.5}\text{B}_{17}$ (8) $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (9) Ge (10) $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$
(11) $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ (12) $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ (13) $\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$ (14) $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$
(15) $\text{Ni}_{62.4}\text{Nb}_{37.6}$ (16) $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ (17) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$
(18) $\text{Au}_{55}\text{Pb}_{22.5}\text{Sb}_{22.5}$ (19) $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$ (20) $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$
(21) $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.5}$ (22) $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$
(23) $\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8$ (24) $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{14.6}$
(25) $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$

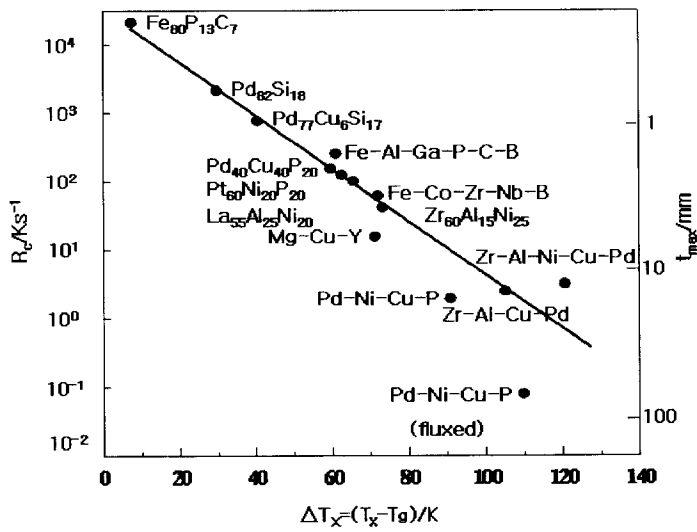


Fig. 6 Relationship between R_c , t_{max} , and ΔT_x ($T_x - T_g$) for typical bulk amorphous alloys

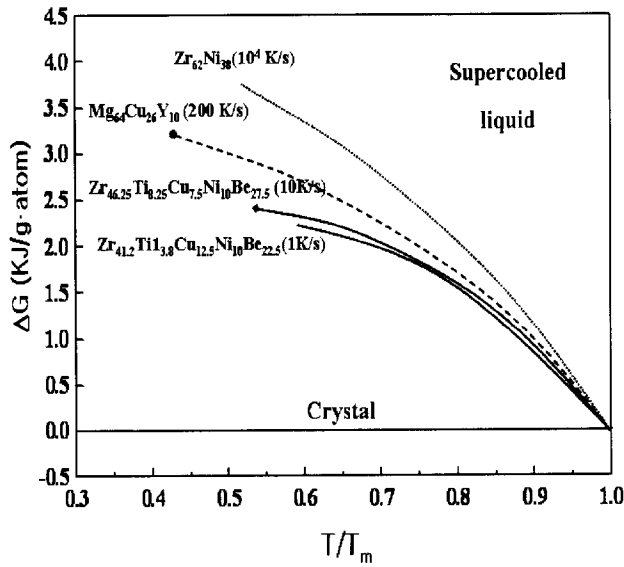


Fig.7 Gibbs free-energy difference between the supercooled liquid and the crystalline mixture for different glass-forming alloys

2.4.1 액상의 응고

모든 비정질 합금을 충분한 온도에서 어닐링(Annealing)하면 결정화 현상을 관찰할수 있는 데 이를 통해 비정질 합금은 준안정상임을 알 수 있다. 이러한 준안정상의 형성거동을 이해하기 위해서는 열역학적이고 속도론적인 측면에 관한 이해가 필요하다. 열역학적으로 계의 자유에너지는 (1)식과 같다.

$$G = H - T S(1)$$

H = enthalpy of system
S = entropy of system
T = temperature

계가 안정한 상태로 가려면 Gibbs free energy가 $\Delta G < 0$ 의 조건에 만족해야 한다. 금속결정은 거의 조밀충진구조이므로 주기성이 없는 금속액상에 비해 엔탈피가 낮다. 다시 말해 액상에서의 원자가 더욱 자유로우므로 금속액상의 엔트로피는 금속결정에 비해 높다. Fig.8 에 온도에 따른 액상과 결정의 자유에너지 변화 경향을 나타내었다. 저온에서는 결정고상의 ΔG 가 액상의 ΔG 보다 낮지만 고온에서는 결정고상의 ΔG 가 액상의 경우보다 높다. T_m 에서는 동일한 ΔG 값을 가진다.

T_m 으로부터 냉각된 액상의 경우 열역학적 측면에서 안정한 결정고상으로 전이해 안정화 하려는 경향을 보인다. 이러한 고/액간의 자유에너지 차이가 결정화의 구동력이 된다. 액상에서 핵 응집을 통해 결정상이 생성되어 고/액의 두상이 존재하게 되고 고/액간의 구조차이에 의해 고상과 액상 간에

mismatch가 작용한다. 이러한 고상과 액상간의 mismatch가 계면에너지가 된다. 이러한 계면에너지는 액상의 결정화 저항성으로 작용한다.

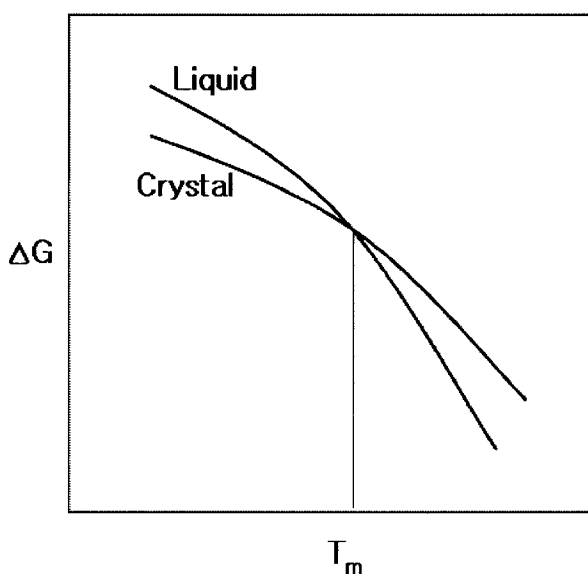


Fig.8 Hypothetic Gibbs free energies and corresponding crystal as a function of temperature

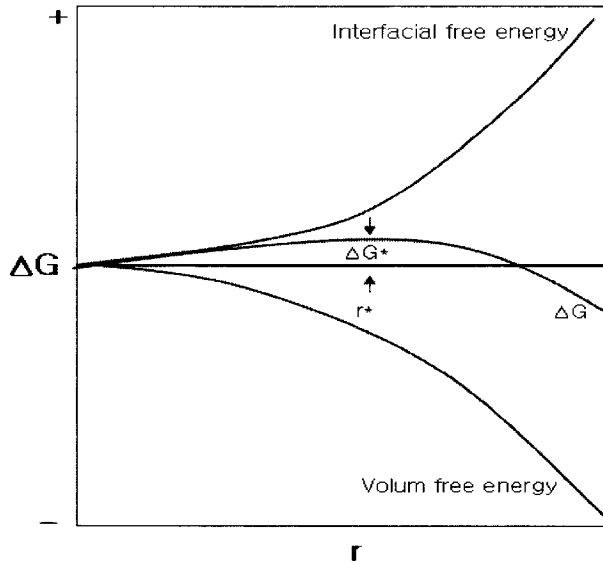


Fig.9 Gibbs free energy associated with the nucleation of a crystalline embryo as a function of its radius.

Fig.9 에 embryo에 대한 자유에너지의 변화를 나타내었다. 냉각된 액상은 원자의 응집에 의한 cluster를 포함하고 있으며 결정 embryo들의 존재와 관련된 자유에너지변화가 발생한다. (embryo의 크기 비의 변화에 따른 자유에너지의 감소와 이에 따른 embryo 계면 비의 증가에 의한 자유에너지의 증가)

핵생성에 의한 자유에너지의 변화는 (2)식과 같다.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v \dots\dots\dots(2)$$

ΔG_v : 고/액간의 자유에너지 차이 (per unit area)

σ : 고/액간의 계면에너지 (per unit area)

두 경우의 경쟁적인 관계에 의한 자유에너지의 변화는 (3)식과 같다.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\sigma^3}{\Delta G_v} \right) \dots\dots\dots(3)$$

임계핵반경은 (4)식과 같다.

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \dots\dots\dots(4)$$

ΔG^* 은 핵생성 에너지 장벽이고 σ 는 온도와 비례하며 ΔG_v 는 냉각비와 비례하므로 ΔG^* 는 온도가 감소함에 따라 낮아진다.

2.4.2 균일 핵생성(Homogeneous Nucleation)

Turnbull은 heterogeneity가 완전히 없는 상황에서 homogeneous Nucleation에 대해서 고찰하였다. 일반적인 금속의 경우 viscosity가 낮으므로 확산에 의한 결정화를 막기 어렵다. 합금계에서 하나의 핵이 생성되게 되면 그에 따른 열방출로 인한 Recalescence(재열현상)로 인해 계의 냉각에 방해가 받게 된다. 이러한 현상에 영향을 받지 않기 위해서는 핵생성을 충분히 억제할 필요가 있다.

실제 생성되는 결정 nuclei의 수는 (5) 식과 같다.

$$\delta n = I_{V1} \delta t \dots\dots\dots(5)$$

$$n = V_1 \int_0^t I dt \dots\dots\dots(5-1)$$

V_1 : Volum of supercooled liquid

t : time in which the liquid cooled

I : Nucleation frequency/(volum×time)

위의 식에 따르면 생성되는 nuclei의 수를 줄이기 위해서는 Liquid의 양을 줄이고 I가 작아야 하며 충분한 냉각속도가 필요하다.

이때 I는 (6) 식과 같다.

$$I = \frac{k_n}{\eta} \exp [-b\alpha^3 \beta / Tr (\Delta Tr)^2] \dots\dots\dots(6)$$

(6) 식에 따르면 결정화를 막기 위해서는 viscosity가 커야하고 확산저항력이 커야하며 고/액간의 표면장력이 커야한다.

$$\alpha = \frac{(NV^2)^{1/3}\sigma}{\Delta H_m} \quad , \quad \beta = \frac{\Delta H_m}{RT_m} = \frac{\Delta S_m}{R} \quad \dots\dots\dots(7)$$

- η : viscosity
- σ : Liquid/Crystal interface tension
- Tr : T/T_m
- ΔTr : (T_m-T)/T_m

또한 열역학적 고찰에서와 같이 ΔH_m이 작고 ΔS_m은 커야 한다.

2.4.3 불균일 핵생성(Heterogeneous Nucleation)

불균일성이 없는 경우는 실제 상황에서는 구현될 수 없다. 실제 재료에는 많은 defect가 존재하고 외부의 영향도 존재하기 때문에 많은 불균일 site가 존재한다. 물론 levitation을 통해 어느 정도의 통제는 가능하지만 완벽히

균일성을 부여하기는 어렵다. 불균일 핵생성을 막기 어렵다면 생성된 nuclei의 성장을 억제해야 한다.

Turnbull에 의하면 결정의 growth rate는 (8) 식과 같다.

$$u = \frac{10^{10} \lambda \beta f}{\eta} \frac{\Delta T_{r0}}{1 + K} \dots\dots\dots(8)$$

$$K = 10^{10} R \left(\frac{\lambda \beta^2}{V} \right) \left(\frac{\delta f}{K \eta} \right) \dots\dots\dots(8-9)$$

λ : the distance moves in each interfacial jump

f : fraction site of site molecule can be attached

K : thermal conductivity of the liquid

따라서 결정의 성장을 억제 하고 결정화를 지연시키기 위해서는 원래 존재 하는 nuclei의 밀도를 줄이고 (seed의 밀도를 줄임) viscosity를 크게 하며 원자가 결정에 달라붙을 수 있는 site의 수를 줄여야만 한다.

2.4.4 Viscosity와 Trg의 관계

Viscosity가 크다는 것은 원자의 이동이 원활하지 못하다는 것을 뜻하므로 원자의 확산에 저항력으로 작용하며 Viscosity와 reduced glass transition temperature는 다음과 같은 관계를 가지므로 reduced glass transition temperature도 커야한다.

Viscosity와 reduced glass transition temperature간의 관계식은 (9) 식과 같다.

$$\eta \propto \exp [-A/Trg] \dots\dots\dots(9)$$

2.4.5 High glass forming ability 인자

속도론적이나 열역학적인 고찰에 있어서 비정질형성능에 영향을 주는 모든 인자를 정리하여 Fig.10 에 나타내었다.

임계냉각속도(R_c), 고/액간 계면에너지(σ), viscosity(η), reduced glass transition temperature($T_{rg}=T_m-T_g$), ΔS_m 는 커야하며 액상의 체적(V_l), seed density(ρ), fraction of accept site(f), ΔH_m 은 작아야 한다.

위와 같은 과냉액상의 안정화를 위해서는 세 가지 경험법칙 부합해야 한다.

- 1) 3가지 성분이상을 포함하는 다성분계 시스템
- 2) 주요구성원자들 사이의 크기차이가 12% 이상
- 3) 주요 구성원자들 사이의 커다란 음의 혼합열

최근에 보고된 벌크비정질합금은 경험적 법칙에 잘 부합하고 있으며 이러한 비정질 합금의 비정질형성능력이 우수한 이유는 다음과 같이 추정된다.

- 1) 임의의 조밀 충전된 원자 배열
- 2) 국부적인 곳에서 새로운 결정상의 원자 배열이 존재
- 3) 장범위에 걸쳐 다성분계의 균질 원자 배열이 존재

원자구조들의 충전밀도 증가는 결정화된 다성분계 비정질합금들이 매우 작은 밀도변화를 나타낸다는 것으로부터도 확실히 할 수 있다.

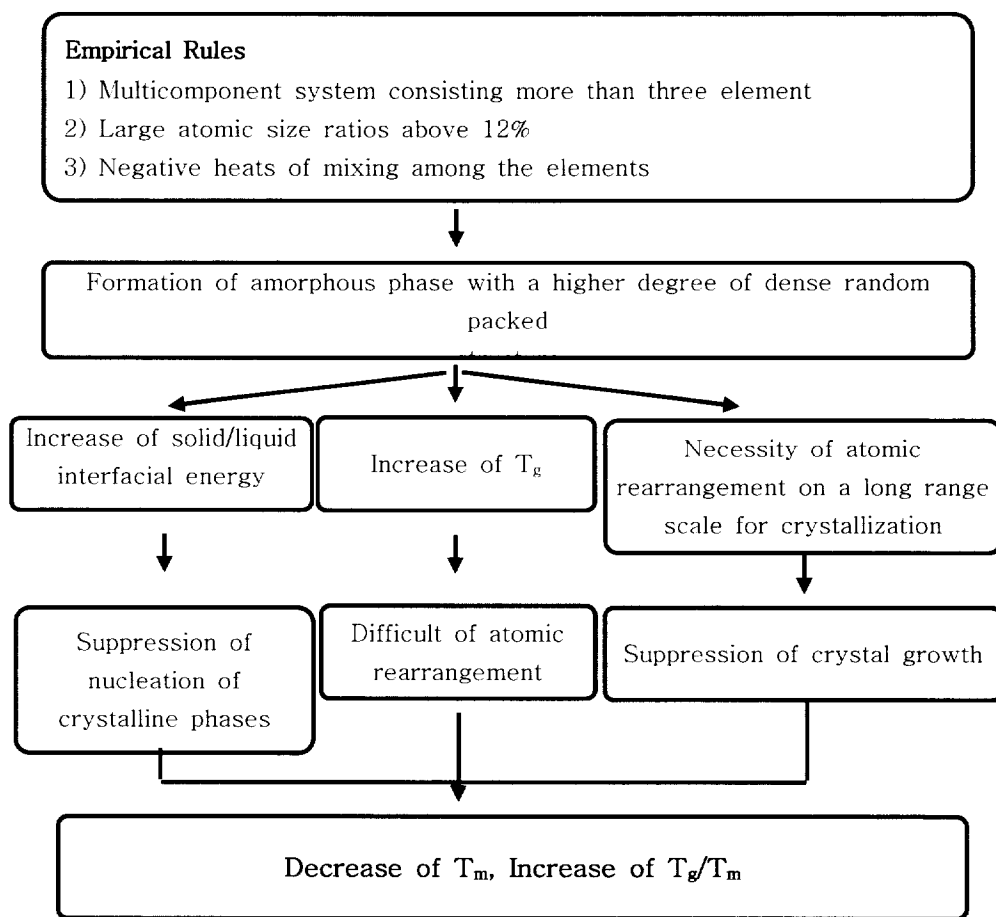


Fig.10 Mechanism for the stabilization of supercooled liquid and the high glass forming ability for the multicomponent alloys which satisfy the three empirical rules

2.5 기계적 성질

비정질금속은 결정에서 관찰되는 입계, 쌍정, 적층결함 등과 같은 결정결함이 존재하지 않고 결정이방성이 없기 때문에 결정금속과는 달리 특정 활주면이 존재하지 않는다. 따라서 비정질금속에 작용하는 변형기구는 결정금속과는 다르며 이것이 비정질금속이 결정금속과 비교되는 고강도와 고인성을 가지게 한다고 보고되고 있다.

비정질금속의 인장시험에 따른 응력-변형률 곡선을 보면, 마치 취성재료의 것과 비슷한 모양으로 나타나는데, 이 때 탄성적 연신율은 1.5~2%정도, 소성적 연신율은 0.1% 이상이다. 탄성적 거동에서 의탄성효과가 거론되고 있는데 이것은 고응력 부분에서 응력-변형률 곡선이 직선상의 거동에서 약간 벗어나는 현상으로 재료의 항복에 의해서 생기는 현상이 아니고 불규칙한 원자배열 때문에 외부응력 하에서 불안정한 원자가 변위하는데 기인하는 것으로 생각되고 있다. 즉 응력의 일부가 변위된 원자에 의해 완화됨으로서 응력에 대해 시료의 연신율이 비례하지 않는 현상으로 비정질구조 중에는 자유로이 움직이기 쉬운 원자군이 많이 존재하고 있음을 보여주고 있다. 비정질합금의 강성율(G)은 대체적으로 동일조성의 결정합금에 비해 약 30% 정도 낮고 Young율(E), 체적 탄성율(B)도 비슷한 경향을 보인다. 이것은 평균화된 원자간의 결합력이 비정질 상태에서 작기 때문이라고 생각할 수 있다. 경도와 강도의 비가 2.5~3.0 정도로 비변형 경화성의 이상적 소성체에서 얻을 수 있는 값 2.9와 동일한 값을 나타내고 있으므로 비정질합금은 고강도 재료라고 말할 수 있다. 인성의 경우 통상 고강도재료에서 나타내는 저 인성 특성과는 달리 높은 고 인성 특성을 가지고 있다.

2.5.1 비정질 합금의 파괴거동

비정질 합금은 온도와 가해지는 응력에 따라 두 가지의 변형거동을 가지는데 고온에서는 균일유동(Homogeneous flow)을 나타내고 낮은 온도에서는 불 균일유동(Inhomogeneous flow) 나타낸다. 균일유동은 비정질 내의 각각의 부피원자들이 변형에 분산 분포되어 균일하게 변형을 일으키는 것이다. 비정질은 준안정상태이므로 구조완화에 의해 물리적 특성에 영향을 받게 된다. 불 균일 유동의 경우 이러한 구조완화의 영향이 작다. 이러한 변형은 응력이 가해지는 방향의 45° 방향으로 shear bands가 형성되어 shear bands를 따라 응력집중현상이 발생하여 파괴가 발생한다.

상온에서 높은 응력이 가해지면 주로 불 균일 유동이 발생한다.⁽³⁵⁾

최근의 보고에 따르면 shear bands내에서 자유부피의 증가와 화학적인 단 범위 규칙도의 변화가 변형거동의 원인으로 제시되었다. 이는 shear bands의 우선 에칭효과에 의해 증명될 수 있다.⁽³⁶⁾ 소성변형 시 팽창에 의해 자유체적(free volume)이 증가하기 때문에 비정질의 전단면을 따라서 Softening 현상이 발생한다.⁽³⁷⁾ viscosity는 응력집중에 의해서 팽창되어진 영역 내에서 감소하게 된다. 팽창에 의한 viscosity의 감소는 원자의 이동과 관련이 있다.⁽³⁸⁾ 이러한 국부적인 팽창에 의해서 shear bands가 발생하고 형성되어진 shear bands 내부와 변형되지 않은 영역간의 부피차이에 의해서 응력집중이 발생한다. 이러한 응력집중현상에 의해서 shear bands가 진전한다.

또한 불 균일 변형 시작 직후에 단열가열에 의한 온도증가가 발생한다고 보고되었다.⁽³⁹⁾ Zr-Ti-Cu-Ni-Be합금의 경우 파괴직후에 shear bands내에서의 온도가 T_g 에 이른다고 보고되었다.⁽⁴⁰⁾ 비정질의 파면형상은 vein pattern으로 나타난다. vein pattern은 불균일 전단변형으로부터 파괴가 진행되고 최종적으로 diabatic failure에 의해 파괴가 진행되어 생긴 파면이다.

Vein의 종류 중 crack생성지역으로 진행되는 branch vein들이 있는데 이는 crack생성지점의 불안정성 때문이라고 알려져 있다. 이러한 branch vein들의 존재에 의해 비정질기지가 점성거동을 띠게 된다. 비정질 합금은 일축응력 하에서 변형되었을 경우 strain hardening ability가 거의 없기 때문에 연신율이 매우 제한된다. 각각의 shear bands 들의 소성변형량은 크지만 소수의 shear bands만이 파괴에 작용하므로 상온 인장시 변형 없이 갑작스런 파괴거동을 보인다. 상온에서 비정질의 소성변형량은 압축변형시 0~2% 정도로 제한되고 인장변형시에는 변형을 거의 관찰할 수 없다. 따라서 전체소성변형의 양은 shear bands의 양에 의존한다. 비정질합금의 기계적 특성을 향상시키기 위해서는 변형이 가해지는 동안 국부적 변형을 막기 위해 shear bands를 비정질합금의 기지에 전체적으로 분포시켜 국부적으로 과도한 변형을 막거나 shear bands의 진전방향을 제어함으로서 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 최근에는 열처리를 통해 비정질합금의 기지에 Nano scale의 결정을 석출시켜 기계적 특성을 향상시키기 위한 연구가 많이 행하여지고 있다.

3. 실험방법

3.1 합금설계

본 실험에서는 Fe를 주 원소로 하여 각 원소의 열역학적 측면과 속도론적 측면을 고려하여 3원 공정영역을 선별하여 조성을 최적화 시킨 후 첨가원소를 통해 합금을 다원화 시켜 비정질 형성능의 향상을 시도하였다. 합금설계는 기존의 경험적 3법칙 : 1) 3성분계 이상의 다원계 2) 구성 성분간의 큰 음의 혼합열 3) 구성성분간의 12% 이상의 큰 원자 크기의 차를 고려하여 상기 경험법칙을 만족하는 deep eutectic 조성의 주변에서 합금을 설계하였다. Fig.11과 12에 합금설계에 고려된 사항을 나타내었다.

3.2 모합금 제조

본 실험을 위한 원소들은 Fe(99.9%), Mo(99.98%), Cr(99.9%), Mn(99.9%), C(99.9%), B(99.9%), P(99.9%) 의 순도를 가지는 원소들을 사용하였다. 대략적인 실험절차는 Fig.13 에 나타내었다. Mn은 탈 가스처리 하였고 용해시 불순물의 영향을 최소화하기 위해 스폰지상의 Zr을 먼저 용해한 후 고순도의 아르곤 가스 분위기에서 아크용해(Arc melting) 하였다. 진공아크용해로의 계략도를 Fig.14에 나타내었다. 챔버 내의 진공도는 10^{-4} torr로 유지하였고 전류 값을 변화 시켜가며 합금을 제조하였다. 균일한 성분의 합금을 얻기 위해 시료를 4~5회 반전하였다. 시편을 장입할 때 압연된 Fe를 Cu Mold Port의 최하단과 상단에 각각 위치하여 아크에 의한 손실을 최소화 하였다. 용해 전후의 중량변화를 0.0005 %이하로 제어하여 최대한 목표된 조성에 근접하도록 하였다.

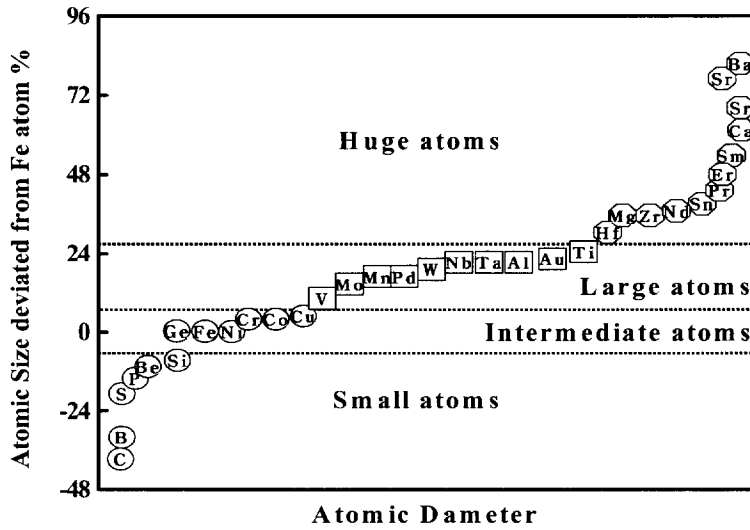


Fig. 11 Comparing atomic diameters of candidate elements
for bulk amorphous alloys

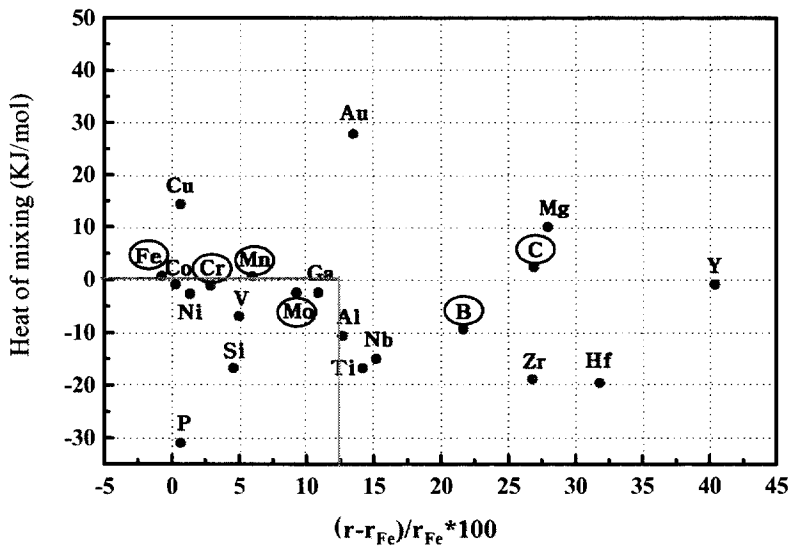


Fig. 12 Relationship of $[r-r_{Fe}]/r_{Fe}$ with mixing enthalpy
for different alloys

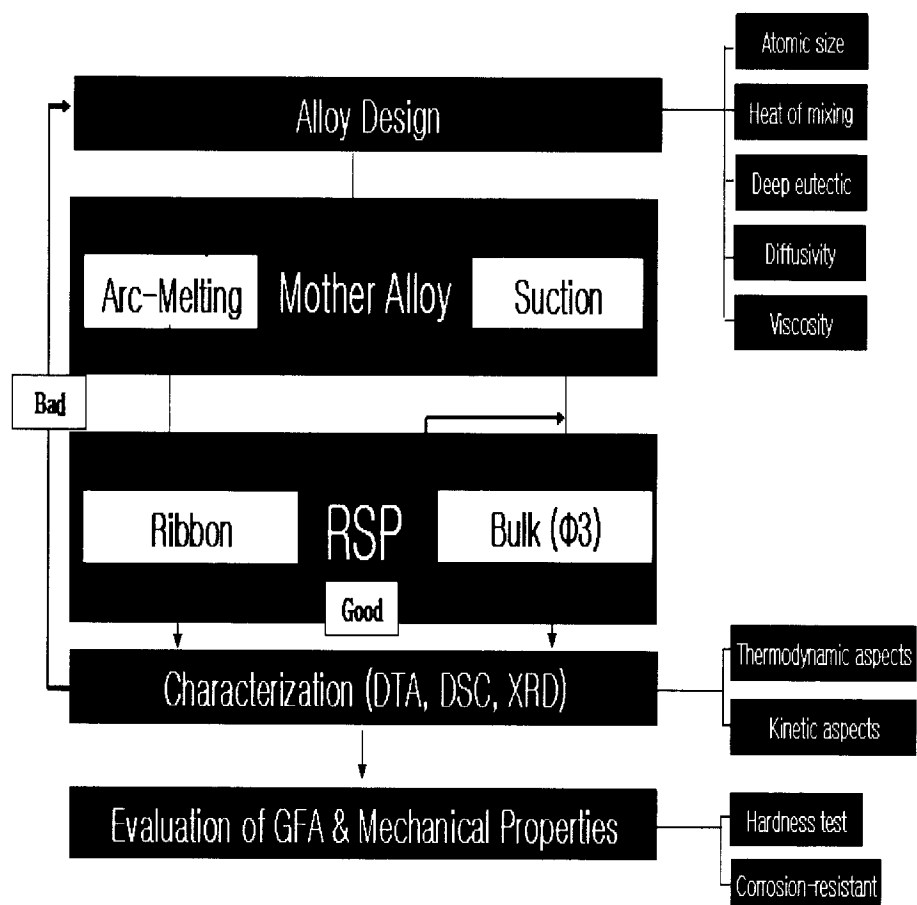


Fig. 13 Experimental Procedure

3.3 급속 응고법을 이용한 리본 시편 제조

준비된 모 합금을 적당한 크기로 분쇄한 후에 냉각속도가 비교적 빠른 ($10^4 \sim 10^6 \text{K/s}$) 단롤 멜트스피닝법을 이용하여 시편을 제조하였다.

적당한 크기로 분쇄한 모 합금을 직경이 약 0.4~0.6 mm의 구멍을 가지는 투명 석영노즐에 장입한 후, Fig.15과 같은 급속응고장치를 이용하여 고주파 유도 용해한 후, 모 합금의 용점보다 약 100℃ 정도 높은 온도에서 40 kPa의 아르곤 가스 압으로 30 m/s의 선속도로 회전하는 직경 200 mm의 Cu롤에 용탕을 분사하여 두께가 약 30 μm , 폭이 약 3 mm인 급속응고 리본을 제조하였다. 급속응고법에서의 주요 공정변수로서는 가열온도, 분사압력, 노즐과 롤 사이의 간격, 노즐 크기, 롤의 표면조건, 롤의 회전속도, 가열시간 등이 있다. 분사압력은 용탕이 롤의 표면에 고르게 분사될 수 있도록 예비실험을 통해 적정조건을 결정하였고 석영노즐의 직경은 비정질합금의 점성이 크므로 직경이 너무 작을 경우 용탕이 노즐을 통과하기 어려우므로 적정크기가 확보되도록 하였다. 노즐과 롤 사이의 간격은 외부환경의 영향을 최소화하기 위해 1.5 mm 정도로 하였다. 가열온도는 합금의 증발과 표면산화를 고려하여 정하였으며 리본의 표면상태를 고르게 하기 위해 롤을 깨끗하게 연마하였다.

3.4 벌크 시편의 제조

비교적 비정질 형성능이 우수한 조성의 합금을 Suction Casting 장비로 Fig.16과 같은 직경이 3~4 mm인 실린더형 Cu-mold에 아르곤 분위기에서 용해 후, 용탕을 Suction 하여 봉상의 시료를 제조하였다. Suction casting의 계략도를 Fig.17에 나타내었다.

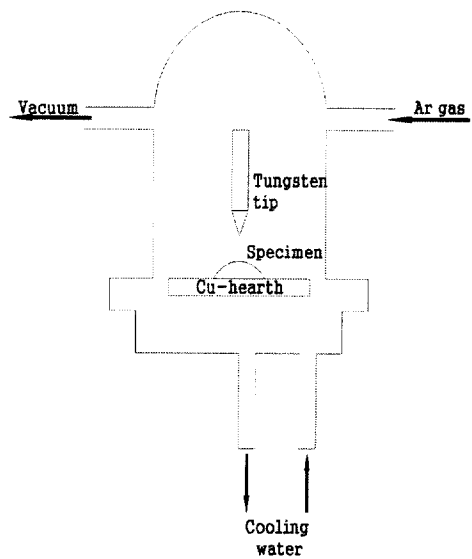


Fig. 14 Schematic diagram of the arc melting furnace

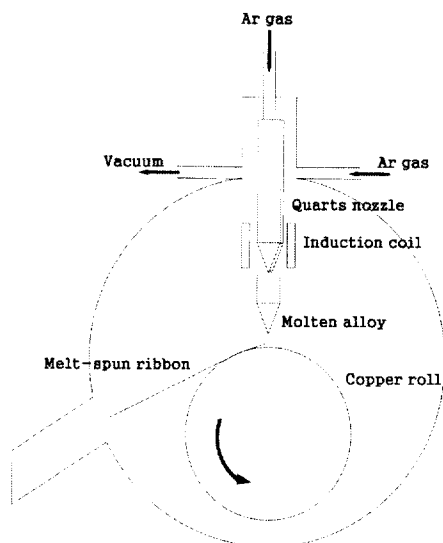


Fig. 15 Schematic diagram of Rapid Solidification Processing(RSP)

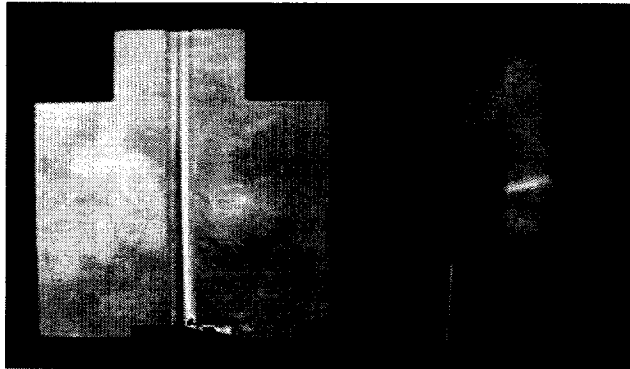


Fig. 16 The Cu mold of suction casting equipment
& 3 mm bulk amorphous alloys of cylinder type

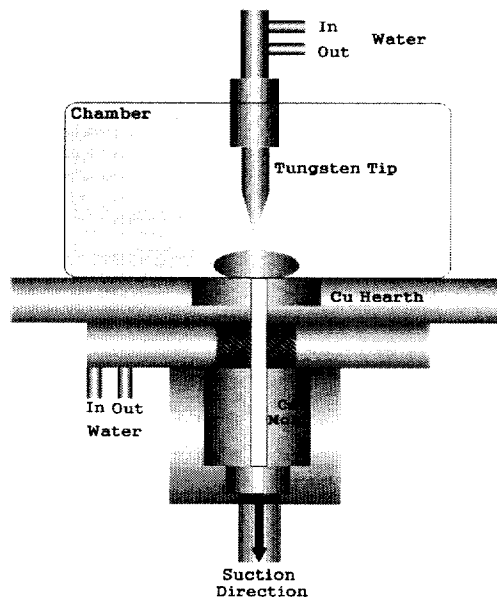


Fig. 17 Schematic diagram of Suction cast equipment

3.5 구조분석

3.5.1 X-선 회절 분석

각각의 조성을 급속응고법과 Suction casting을 통해 리본과 봉상의 형태로 제조하여 각각의 시편에 대하여 상 분석과 비정질화 거동을 관찰하기 위해서 XRD (X-ray diffractionmeter, Rigaku Co)를 이용하여 조사하였다.

본 실험의 XRD분석은 Cu 타겟($K\alpha$, $\lambda=1.5405\text{\AA}$)을 사용하였으며, 가속전압과 전류는 각각 40kV, 30mA의 조건으로 시행하였다. XRD 스펙트럼은 연속 주사의 방법으로 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 의 주사범위에서 $4^{\circ}/\text{min}$ 의 속도와 0.05간격을 유지하였다.

3.5.2 전자현미경 관찰

봉상시편의 비정질 상을 확인하기 위하여 전자 현미경 분석을 행하였다. 리본시편과 봉상시편을 원하는 크기로 가공한 다음 얇게 기계연마 후 전해연마(electrolytic jet thinning)와 이온밀링(ion milling)을 통하여 시편을 준비하였다. 전해연마는 에탄올(900ml)와 perchloric (HClO_4 : 100ml)을 섞은 용액을 사용하였고 이온밀링은 이온빔과 시편 표면간의 각을 $4\sim 10^{\circ}$ 로 변화시키면서 연마하였다. 가속전압 200kv($\lambda=0.02508\text{\AA}$) 조건에서 전자현미경을 통해 준비된 시편의 원하는 부분의 SADP (Selected Area diffraction pattern)와 BF image (Bright Field image)를 얻었다.

3.5.3 주사전자 현미경 관찰

벌크 비정질 합금의 냉각속도에 따른 시편단면 외부와 내부의 조직변화 와 과단형태(모드)를 관찰하기위해 3mm 두께의 봉상시편의 단면을 관찰하였다.

주사 전자 현미경의 가속전압은 10kv로 하였으며 시편은 3% 나이탈과 피크랄을 1:1로 혼합한 액으로 부식시킨 후 생성상을 관찰하였다.

3.6. 열분석

3.6.1 시차주사열량 분석

합금의 비정질 형성능 평가인자를 계산하기 위한 열역학적 자료를 얻기 위하여 각 조성에 대한 T_g 와 T_x 를 시차주사열량분석기 (Differential Scanning Calorimetry, DSC : Perkin Elmer DSC Physis 1)를 이용하여 10 $^{\circ}\text{C}$ ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 측정하였다. 리본형 시편은 열전달이 잘 되도록 잘게 자르고 벌크 시편은 단면을 잘라 얇게 가공 후 각각의 시료를 약 10 mg~15mg 정도의 질량으로 칭량하여 Al-팬에 넣은 뒤 동질의 덮개를 씌워 용기 속에 넣고 실험하였다. 기준시료로는 Al_2O_3 분말을 사용하였다. 시료는 질소가스 분위기 하에서 0.33K/s의 일정한 승온속도로 가열하였다. 비정질 재료의 결정화 온도는 열분석 실험의 승온 속도에 따라서 변하며, 열분석 피크의 어느 위치를 기준으로 하느냐에 따라서도 달라지게 되므로 본 연구에서는 발열반응이 시작되는 위치(on set)를 기준으로 결정화 온도를 측정하였다.

3.6.2 시차열분석

제조시편의 액상선온도(liquidus temperature, T_L) 및 고상선온도(solidus temperature, T_s)를 측정하기 위하여 고온영역인 $600^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 DTA(Differential Thermal Analysis, DTA : Perkin Elmer DSC 7)를 이용하였다. 리본형 시편은 잘게 자르고 벌크 시편은 단면을 잘라 준비하였다. 각각의 시료를 약 50mg 정도로 칭량하여 Al_2O_3 도가니안에 넣은 뒤 질소분위기 하에서 0.33 K/s 의 승온 속도로 T_L 과 T_s 를 각각 측정하였다.

3.7 기계적 특성 평가

3.7.1 압축 시험(Compression test)

높이가 6.46mm 직경이 2.95mm인 봉상시편의 압축강도는 Instron형 시험기를 이용하여 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 의 변형속도로 측정하였다.

3.7.2 미소 경도 시험

합금의 경도값은 미소경도기(Matsuzawa Microhardness Tester, MXT-a 7)를 이용하여 가공된 벌크시편을 500gf의 하중을 주면서 유지시간을 15s로 하여 측정하였다. 봉상 벌크시편은 단면의 내부에서 외부로 일정간격을 유지하며 경도실험을 실시하였다. 모든 경도값은 10번 이상 측정하여 최고값과 최소값을 제외한 나머지 경도값을 산출 평균하였다.

4. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 안정한 비정질 상을 얻기 위해 empirical rule을 기본으로 하여 Atomic size, Heat of mixing, Deep eutectic point, Atomic Diffusion, viscosity, density등을 고려하여 3원계에서 합금설계를 하였다.

먼저 3원계 조성 Fe-Mo-(C,B)계 합금의 Fe-Rich 조성에서 공정조성을 찾은 후 이 합금조성에 Cr, Mn 등의 전이원소와 P, Si, Al, Sn등의 반금속원소 등을 첨가하여 비정질형성능의 변화를 관찰하였다. 이를 분석하여 비정질 형성능의 변화요인을 고찰하였다.

4.1 비정질 형성능

비정질형성 용이성은 임계냉각속도 R_c 에 의하여 평가 될 수 있지만 이를 이론적으로 체계화 하거나 직접 측정하기 어렵기 때문에 여러 가지 다른 인자를 통해 간접적으로 비정질형성 용이성을 평가한다. 대표적인 비정질형성 용이성을 평가하는 인자로 결정화온도 T_x , 와 유리전이온도 T_g 의차로 나타나는 과냉각액상영역 $\Delta T_x(T_x - T_g)$, 융점에 대한 유리전이온도의 비인 $Trg(T_g/T_m)$ 값이 있다. 이와 같은 인자를 통해 “비정질 형성능”을 평가하였다. 어느 정도의 예외는 존재하지만 비정질형성능이 우수한 합금의 경우 Trg 값은 0.62 이상 ΔT_x 는 40K 이상으로 알려져 있다.

4.2 Fe_{80-x}-Mo₁₅-C_x 계에서 탄소량에 따른 열적 특성

C, B등과 같은 반금속 원소들은 Fe와 약 17at%에서 넓은 공정영역이 존재하며 Fe와의 원자반경비 (r/R)도 0.75이하의 값을 가지므로 비정질 형성능을 높이는데 효과적일 것이라 추정된다. 따라서 본 실험에서는 Fe-C, Mo-C, Fe-Mo 상태도를 고려하여 Mo의 함량을 15at%로 고정하고 Fe와 C를 서로 치환하며 C의 함량을 5, 10, 15, 20 at%의 순으로 증가시켜 Arc melting후 급속응고법을 이용해 리본시편을 제조하여 C함량 변화에 따른 3원계합금 Fe-Mo-C 의 열적특성을 조사하였고 가장 공정영역에 가까운 조성을 조사하였다. Table 3 에 3원계 합금의 조성과 열적 특성을 나타냈다.

Table 3 Chemical compositions and characteristics of Fe_{80-x}-Mo₁₅-C_x

	T _g	T _x	ΔT _x	T _m	T _{rg}
Fe₈₀Mo₁₅C₅	—	—	—		—
Fe₇₅Mo₁₅C₁₀	—	—	—		—
Fe₇₀Mo₁₅C₁₅	—	863	—	1403	—
Fe₆₅Mo₁₅C₂₀	—	868	—	1425	—

Fig.18는 Fe_{80-x}Mo₁₅C_x (x= 5, 10, 15, 20) 합금리본의 DSC 곡선이다. Fe_{80-x}Mo₁₅C_x (x= 5, 10) 합금에서는 어떠한 흡열피크(구조완화현상으로 해석되는 유리전이)와 발열피크(결정화)도 관찰하지 못하였고 Fe_{80-x}Mo₁₅C_x (x= 10, 15)합금의 경우 결정화 현상에 대응하는 발열 Peak가 관찰되었으나 어떠한 흡열 Peak(onset)도 관찰하지 못했다. Tx는 각각 863K와 868K로 C의 함량이 15~20% 증가함에 따라 상승하였다.

Fig.19는 Fe_{80-x}Mo₁₅C_x (x= 5, 10, 15, 20) 합금리본의 DTA곡선이다. Fe_{80-x}Mo₁₅C_x (x= 5, 10) 합금조성에서는 T_m < 1200℃ 를 만족하지 못했고

C의 함량이 15%일때 액상선의 온도는 1403K로 나타났고 C의 함량을 20%로 증가시키면 액상선의 온도가 1425K로 증가함을 알 수 있다. Fe₇₀Mo₁₅C₁₅ 합금에서 용점(T_m)이 가장 낮게 형성됨을 알 수 있다. 따라서 C의 함량이 15at%일때 합금조성이 공정영역에 가까워 짐을 알 수 있었고 C의 함량이 20at%로 증가하면서 T_m이 상승한 것을 고려할 때 C의 함량 15~20at%사이에 3원공정영역이 존재함을 알 수 있다. T_g는 관찰되지 않아서 비정질 형성능의 척도인 ΔT_x 와 T_{rg}값은 알 수 없었다. 그리고 비정질 형성능은 주로 $\Delta T_x(T_x - T_g)$ 가 척도로 사용되어 왔으나 최근 T_{rg} (T_g/T_m)가 보다 정확한 비정질 형성능의 척도가 될 수 있으며 그 결과가 ΔT_x 와는 다를 수 있다는 보고가 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 ΔT 와 T_{rg}를 같이 측정하였고 T_{rg}에 더욱 중점을 두고 실험을 수행하였다. 이후의 합금계의 조성은 at%로 나타냈으며 열적특성 평가에서는 절대온도를 사용하였다.

4.3 반금속 원소의 복합첨가에 따른 비정질 형성능

Mo와 같은 ETM(Early Transition Metal)원소와 Fe와 같은 LTM(Late Transition Metal)원소에서 ETM-B, LTM-B Pair간의 혼합열은 -(1~19) KJ/mol 의 범위를 가지고 원자반경이 0.08200 nm로 작으므로 Fe 원자에 고용되어 원자 확산을 막고 이를 통해 비정질 형성능을 높일 것을 목적으로 Fe와 Mo의 함량을 각각 63% 와 15%로 고정한 후 비정질 형성능의 향상에 유리하다고 알려진 반금속의 조성 22~23%를 고려하여 C, B을 서로 치환하여 합금을 만든 후 리본으로 제조하여 그 열적 특성을 관찰하였다. Table 4에 Fe₆₃Mo₁₅(C_xB_y)₂₂ (X=5, 10, 15, 20at% Y=2, 7, 12, 17at%)의 조성과 각 합금의 T_g, T_x, ΔT_x , T_m 및 T_{rg}를 정리하여 나타냈다.

Table 4 Chemical compositions and characteristics of $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}(\text{C}_x\text{B}_y)_{22}$

	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}\text{C}_5\text{B}_{17}$	823	898	75	1401	0.587
$\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}\text{C}_{10}\text{B}_{12}$	798	863	65	1388	0.574
$\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_7$	851	891	40	1408	0.604
$\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}\text{C}_{20}\text{B}_2$	776	823	47	1403	0.553

Fig.20은 $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}(\text{C}_x\text{B}_y)_{22}$ ($C_x = 5, 10, 15, 20$)($B_y = 2, 7, 12, 17$) 합금리본의 DSC 곡선이다.

모든 조성에서 유리전이 현상과 단일 peak에 의한 결정화현상이 관찰되며 $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}(\text{C}_x\text{B}_y)_{22}$ ($x = 5, 10, 15, 20$) 합금조성에서 C의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도(T_g)와 결정화온도(T_x)는 불연속적으로 변화하였다. T_{rg} 값 역시 0.553에서 0.604까지 큰 폭으로 변화하고 있음을 관찰할 수 있다.

4원계조성에서 B의 함량이 Fe와의 공정에 가까울수록 결정화온도(T_x)는 898K로 가장 높게 나타났고 용점(T_m)은 1401K로 가장 낮게 형성되었다. C-rich 조성의 경우 C의 함량이 Fe와의 공정에 근접할수록 유리전이온도(T_g)는 851K로 가장 높게 나타났다. 이 때문에 $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_7$ 합금조성에서 가장 큰 T_{rg} 값이 관찰되었다.

$\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}\text{C}_{20}\text{B}_2$ 합금의 T_{rg} 가 0.553으로 낮은 것은 B의 함량이 비교적 작아 합금계에 큰 영향을 미치지 못한 것으로 사료된다.

Fig.21는 $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}(\text{C}_x\text{B}_y)_{22}$ 합금리본의 DTA 곡선이다.

$\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}\text{C}_5\text{B}_{17}$ 합금을 제외한 모든 합금 조성에서 이중 피크가 관찰되었다. 단일 피크가 갈라지는 이러한 현상은 공정조성에서 벗어나고 있음을 뜻하나 Mg-based 벌크비정질합금 등의 다른 합금계에서도 이런 현상이 종종 보고되어 진다. 이것은 두 가지의 비정질상이 동시에 존재하기 때문이라 추

정된다. B의 함량이 12~17at% 일때 T_m 이 1401K, 1388K로 낮게 형성되는데 이를 통해서 B-rich 조성합금이 공정조성에 더욱 근접했음을 알 수 있다. 하지만 T_m 이 낮아지는 것에 비해 T_g 의 상승폭이 작으므로 Trg 값은 높지 않았다. C의 함량이 Fe-C 상태도상의 공정 영역에 가까워짐에 따라 용점은 감소하는 경향을 보인다. C의 함량이 20%일때 T_m 이 1403K로 비교적 낮게 형성되지만 T_g 역시 낮게 형성되어 Trg 값이 0.553으로 낮게 형성되었다. $Fe_{63}Mo_{15}C_{15}B_7$ 합금의 경우 T_m 은 다른 조성에 비해 비교적 높지만 T_m 의 증가폭에 비해 T_g 의 증가가 크므로 Trg 가 0.604의 높은 값을 나타내었다. Fig.22에 조성에 따른 4원계 합금의 T_g , T_x , Trg 를 정리하여 나타내었다. 4원계에서 0.6이상의 T_g 가 형성되므로 비정질형성능이 우수할 것으로 사료된다.

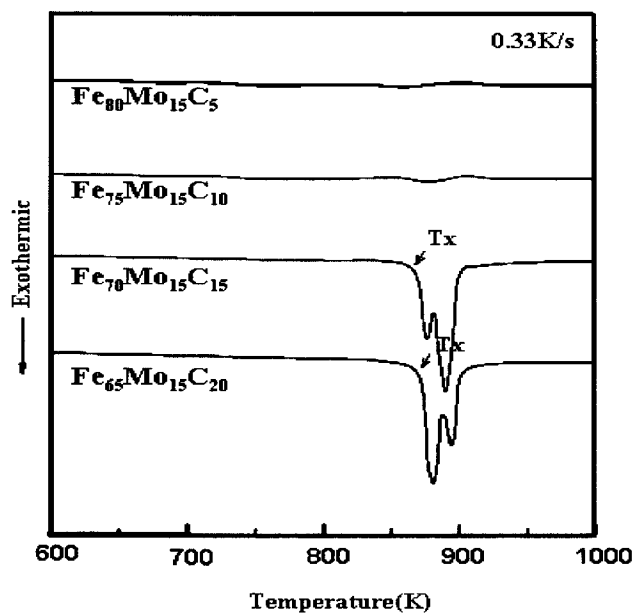


Fig. 18 DSC curves of melt-spun $\text{Fe}_{80-x}\text{Mo}_{15}\text{C}_x$ alloys

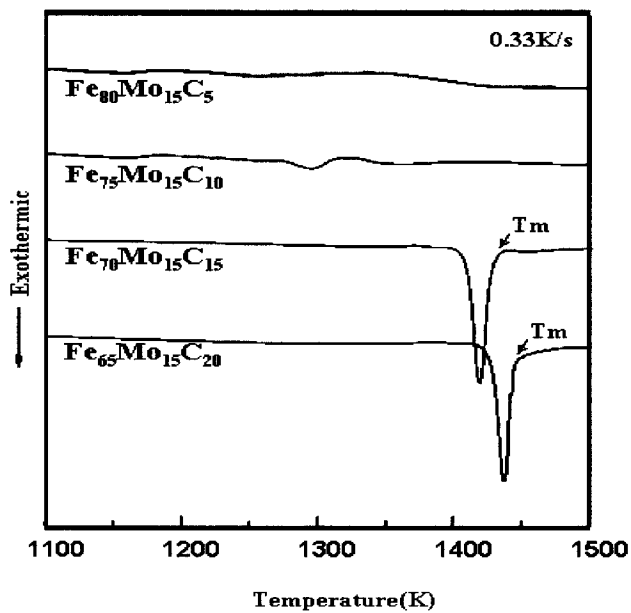


Fig. 19 DTA curves of melt-spun $\text{Fe}_{80-x}\text{Mo}_{15}\text{C}_x$ alloys

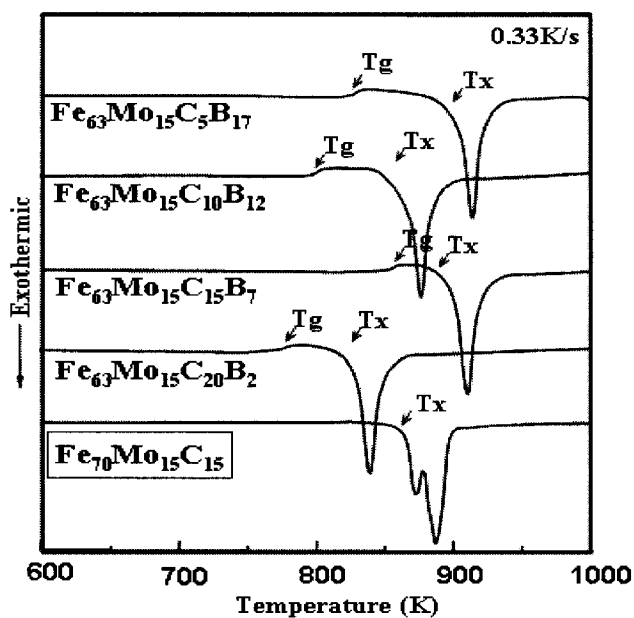


Fig.20 DSC curves of melt-spun $\text{Fe}_{80-x}\text{Mo}_{15}\text{C}_x\text{B}_y$ alloys

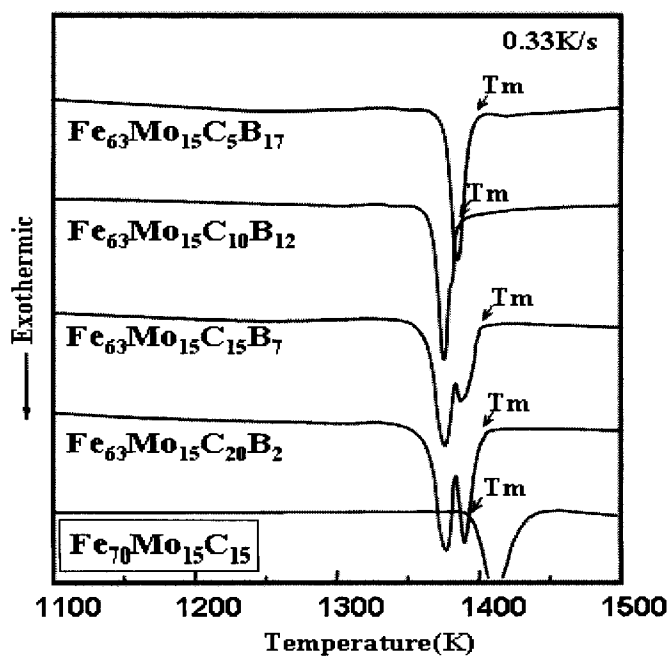


Fig.21 DTA curves of melt-spun $\text{Fe}_{80-x}\text{Mo}_{15}\text{C}_x\text{B}_y$ alloys

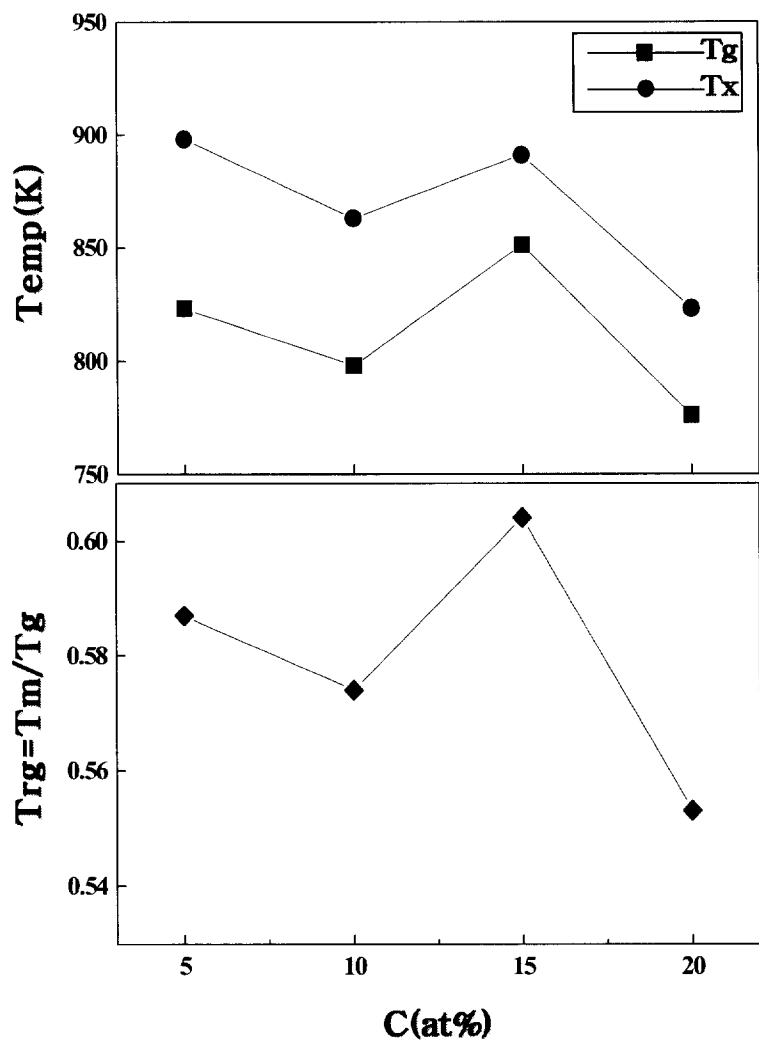


Fig.22 The change of T_g , T_x and Trg for the melt-spun $Fe_{80-x}Mo_{15}C_xB_y$ alloys

4.4 Mo의 조성에 따른 비정질 형성능

Fe-Mo 상태도에서 Mo 5~20at%일 때 비교적 낮고 넓은 eutectic line이 존재한다. 따라서 본 실험에서는 이 영역 안에서의 Mo조성 변화에 따른 열적특성의 변화를 관찰하였다. 앞의 Data를 토대로 하여 최적화된 C 과 B의 양을 각각 15, 7 at%로 고정하고 Fe와 Mo를 서로 치환하며 Mo의 함량을 5, 10, 15, 20 at%의 순으로 증가시켜 리본을 제조한 후 Mo첨가량에 따른 $Fe_{73-x}Mo_xC_{15}B_7$ 합금의 열적 특성을 관찰하였다. Table.5 에 $Fe_{73-x}Mo_xC_{15}B_7$ (x=5, 10, 15, 20at%) 합금의 조성과 각 합금의 T_x , T_{rg} ΔT_x , T_m 및 T_g 를 정리하여 나타냈다.

Table 5 Chemical compositions and characteristics of $Fe_{73-x}Mo_xC_{15}B_7$

	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$Fe_{73}Mo_5C_{15}B_7$	751	790	39	1386	0.541
$Fe_{68}Mo_{10}C_{15}B_7$	813	848	35	1380	0.589
$Fe_{63}Mo_{15}C_{15}B_7$	851	891	40	1408	0.604
$Fe_{58}Mo_{20}C_{15}B_7$	—	895	—	1364	—

Fig.23은 $Fe_{73-x}Mo_xC_{15}B_7$ 합금리본의 DSC 곡선이다. 고 용점원소인 Mo의 함량이 증가함에 따라 T_x 와 T_g 가 증가했지만 Mo20at% 조성일 때 T_x 는 895K로 가장 높게 관찰되었으나 T_g 가 명확하게 관찰되지 않았다. 이를 통해 이합금계에서 Mo의 최적조성은 15at%임을 알았다. $Fe_{63}Mo_{15}C_{15}B_7$ 조성에서 T_g 와 ΔT_x 가 각각 851K, 40K로 열적특성이 가장 우수함을 알 수 있다.

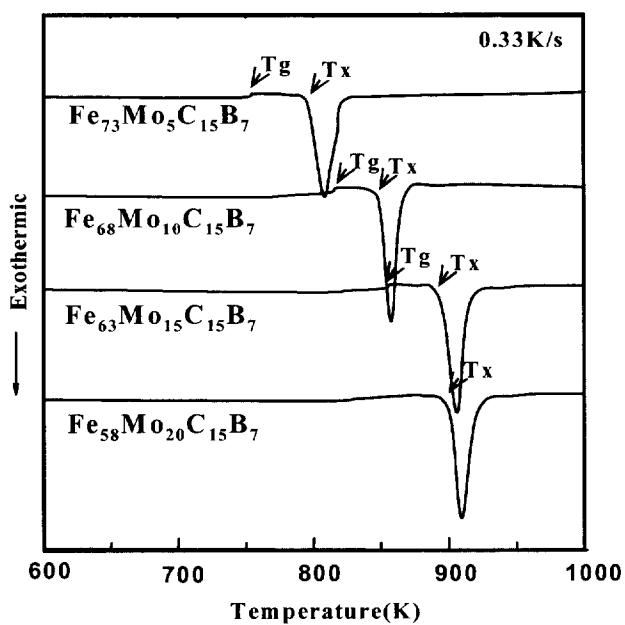


Fig.23 DSC curves of melt-spun $\text{Fe}_{73-x}\text{Mo}_5\text{C}_{15}\text{B}_7$ alloys

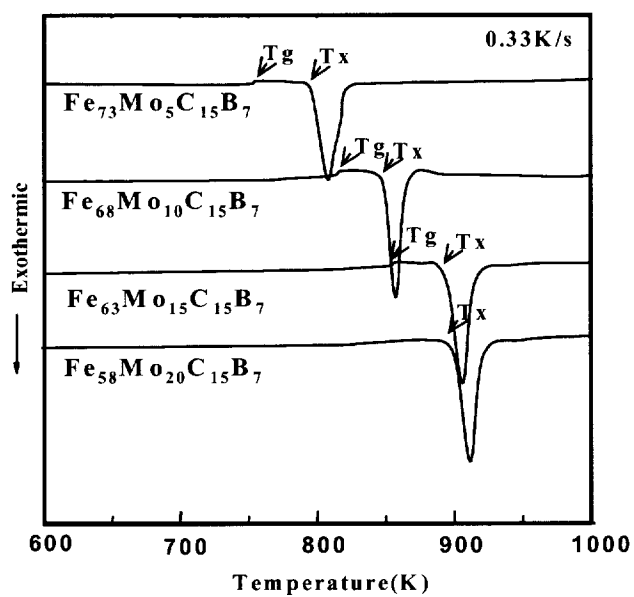


Fig 24 DSC curves of melt-spun $\text{Fe}_{73-x}\text{Mo}_5\text{C}_{15}\text{B}_7$ alloys

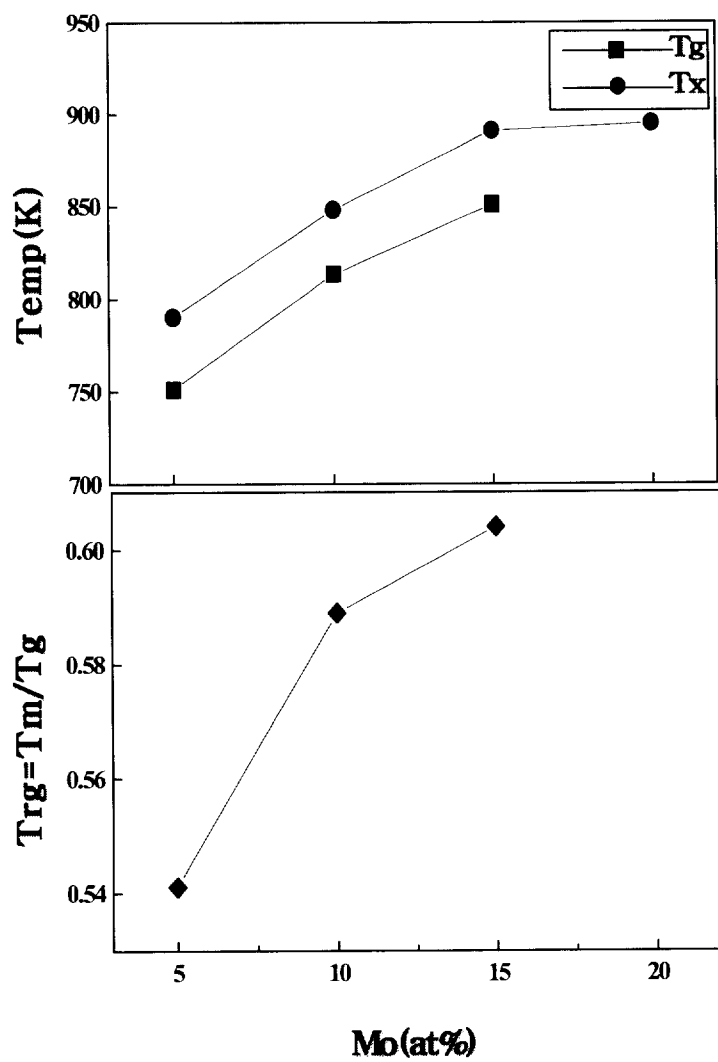


Fig.25 The change of T_g , T_x and Trg for the melt-spun $Fe_{73-x}Mo_xC_{15}B_7$ alloys

Fig.24은 $\text{Fe}_{73-x}\text{Mo}_{20-x}\text{C}_{15}\text{B}_7$ 합금리본의 DTA 곡선이다. $\text{Fe}_{58}\text{Mo}_{20}\text{C}_{15}\text{B}_7$ 합금에서 T_m 이 최저치로 관찰되었다. Mo가 10at% 이상 첨가 되었을 때 peak의 분리현상이 관찰되었다. $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_5\text{C}_{15}\text{B}_7$ 합금에서 용점이 가장 높은 1408K로 가장 높았지만 용점의 증가에 비해 T_g 의 상승폭이 크므로 T_{rg} 는 최고값인 0.604로 그 열적특성이 우수함을 알 수 있다. Fig.25에 $\text{Fe}_{73-x}\text{Mo}_x\text{C}_{15}\text{B}_7$ 합금의 T_g , T_x , T_{rg} 를 정리하여 나타내었다.

4.5 Cr 첨가의 영향

앞에서 얻은 data를 바탕으로 4원계합금에 Cr을 Fe와 치환하며 Cr을 각각 5, 10, 15, 20 at%의 순으로 증가시켜 리본을 제조한 후 합금의 열적 특성을 관찰해 보았다. Fe-Mo-Cr간 상태도를 고려하여 Mo의 함량을 10%로 고정하였다.

Table 6 은 $\text{Fe}_{63-x}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_x\text{C}_{15}\text{B}_7$ 합금의 조성과 각 합금의 T_x , T_{rg} , ΔT_x , T_m 및 T_g 를 정리하여 나타내었다.

Table 6 Chemical compositions and characteristics of $\text{Fe}_{63-x}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_x\text{C}_{15}\text{B}_7$

	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_5\text{C}_{15}\text{B}_7$	832	877	45	1408	0.590
$\text{Fe}_{58}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{15}\text{B}_7$	838	882	44	1423	0.588
$\text{Fe}_{53}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_7$	848	901	53	1398	0.606
$\text{Fe}_{45}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_{20}\text{C}_{15}\text{B}_7$	853	918	65	1473	0.579

Fig.26은 $\text{Fe}_{63-x}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_x\text{C}_{15}\text{B}_7$ ($x=5, 10, 15, 20$ at%) 합금리본의 DSC 곡선이다. Cr의 함량이 증가함에 따라 T_g 와 T_x 가 증가함을 관찰 할 수 있었고 ΔT_x 는 44K-65K의 범위에서 형성되었다.

Fig.27은 $Fe_{63}X-Mo_{10}-Cr_{20}X-C_{15}-B_7$ 합금리본의 DTA 곡선이다.

$Fe_{53}-Mo_{10}-Cr_{15}-C_{15}-B_7$ 합금을 제외한 모든 합금계에서 peak의 분리현상을 관찰 할 수 있었다. 4원계 합금에 비해 용점이 다소 증가했음을 알 수 있었고 $Fe_{53}-Mo_{10}-Cr_{15}-C_{15}-B_7$ 합금에서 용점이 1398K 로 비교적 낮게 형성되었고 이를 통해 이합금계가 공정조성에 근접해 있음을 추정할 수 있다.

Trg값은 0.588-0.606 사이로 비교적 높게 형성되었다.

$Fe_{53}-Mo_{10}-Cr_{15}-C_{15}-B_7$ 합금에서 Trg값이 0.606으로 비교적 높은 값이므로 비정질형성능이 우수할 것으로 추정된다.

Fig.29에 $Fe_{63}X-Mo_{10}-Cr_{20}X-C_{15}-B_7$ 합금의 Tg, Tx, Trg를 정리하여 나타내었다. 이합금계의 비정질 형성능이 우수한 원인으로서는 구성원소간의 원자반지름대소 관계가 $Mo > Cr > Fe > B > C$ 순으로 다양하고 ETM-LTM, ETM-B, LTM-B간의 관계에서 음의 혼합열을 가지는 경향을 보이며 Fe-Cr, Cr-Mo간에 전율고용관계가 있으며 각원자간의 2원계 pair system 이 존재한다.

이를 통해 고찰 해보면 구조론적인 측면에서 보면 구성원소간의 원자반경대소관계가 Random한 조밀충진구조를 용이하게 하여 Viscosity가 증가하였을 것으로 추정된다. 열역학적 측면에서 보면 합금조성이 5원공정에 근접해 있으므로 전율고용관계에 의해 구성원소간의 mixing이 잘되어 Free element의 발생이 억제되고 다양한 2원계 pair system의 경쟁관계에 따라 과냉액상은 안정화되고 확산이 지연되었을 것이라 사료된다.

Fig.28 은 $Fe_{63}X-Mo_{10}-Cr_X-C_{15}-B_7$ 조성의 Suction casting 에 의해 제조된 직경3mm 봉상시편의 X-선 회절분석실험 결과이다. 모든 합금계에서 임계냉각속도가 충분하지 않아 결정피크가 군대 군대 관찰되었지만 완전한 결정상으로 판단되지는 않는다. 비정질상과 결정상의 혼합조직으로 사료되며 제6원소의 첨가에 의해 비정질 상을 형성할 가능성이 매우 높을 것이라 생각된다.

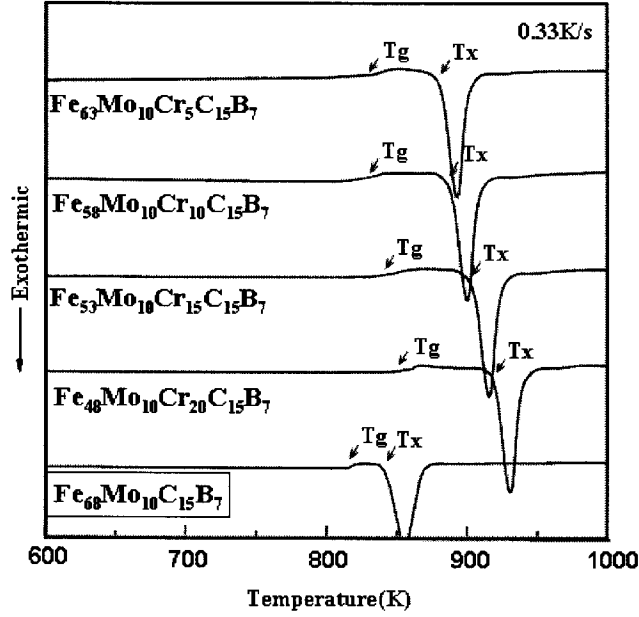


Fig. 26 DSC curves of melt-spun $\text{Fe}_{63-x}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_x\text{C}_{15}\text{B}_7$ alloys

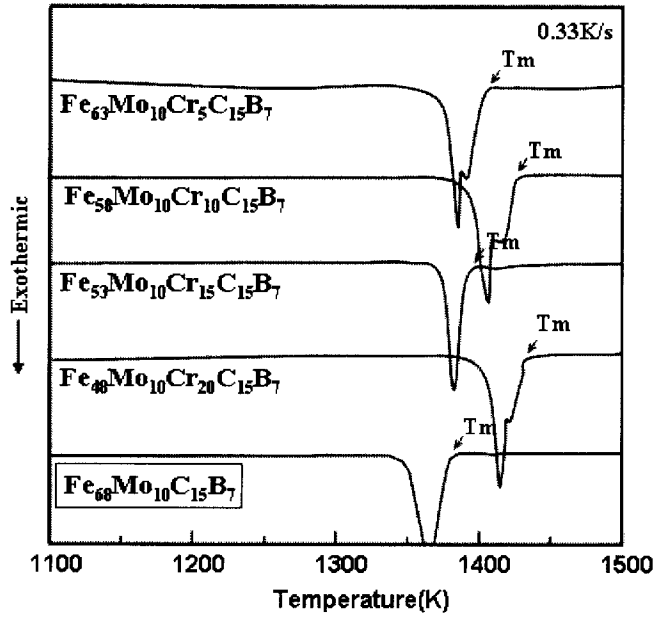


Fig. 27 DTA curves of melt-spun $\text{Fe}_{63-x}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_x\text{C}_{15}\text{B}_7$ alloys

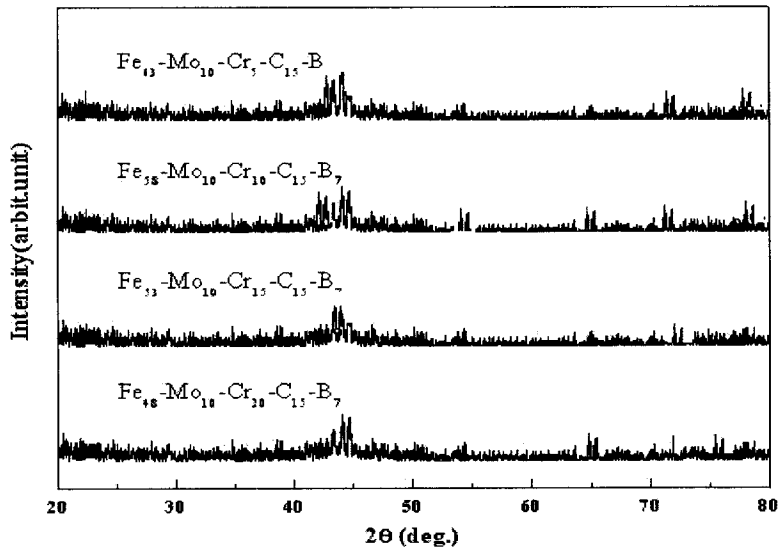


Fig. 28 X-ray diffractions patterns of as cast rod

$\text{Fe}_{63-x}\text{-Mo}_{10}\text{-Cr}_x\text{-C}_{15}\text{-B}_7$ systems with a diameter of 3mm

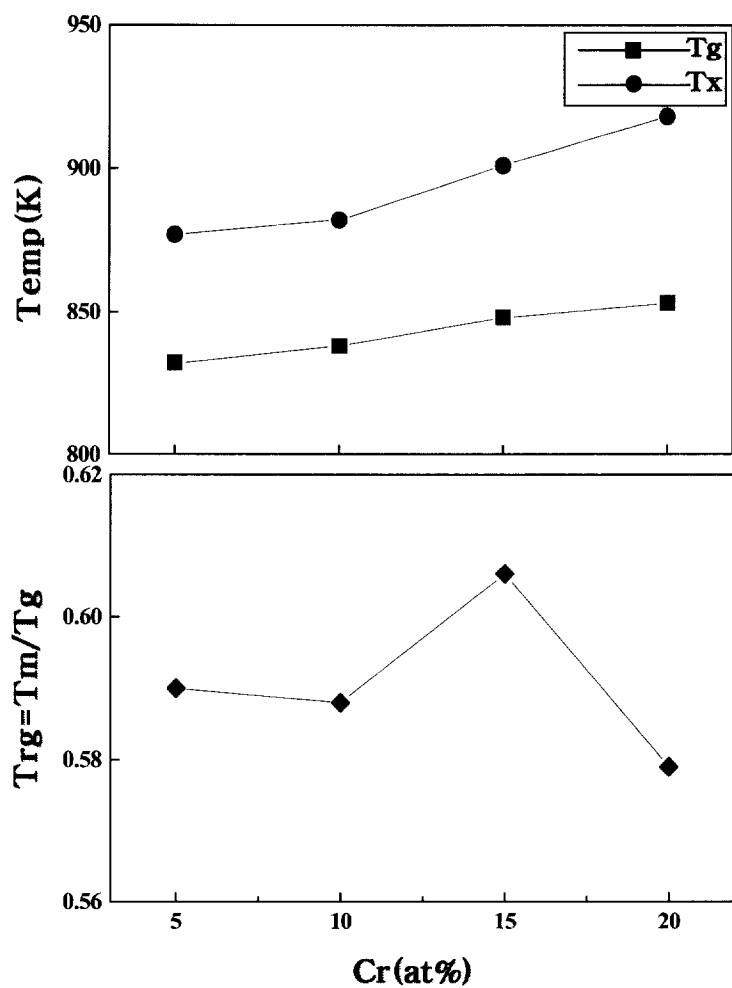


Fig.29 The change of T_g , T_x and T_{rg} for the melt-spun $Fe_{63-x}-Mo_{10}-Cr_x-C_{15}-B_7$ alloys

4.6 P 첨가의 영향

Fe_{56-x}Mo₁₅-Cr₅-C₁₅-B₇-P_x (X= 2, 4, 6, 8 at%) 합금에서 용점강하를 목적으로 Cr, C, B의 함량을 각각 5, 15, 7 at% 로 고정하고 P을 Fe와 치환하여 P의 함량을 2, 4, 6, 8 at%로 증가시켜 리본제조 후 열적특성을 조사하였다.

Table 7에 Fe_{56-x}-Mo₁₅-Cr₅-C₁₅-B₇-P_x (X= 2, 4, 6, 8 at%) 합금의 조성과 각 합금의 Tx, Trg, ΔTx, Tm 및 Tg를 정리하여 나타냈다.

Table7 Chemical compositions and characteristics of Fe_{56-x}-Mo₁₅-Cr₅-C₁₅-B₇-P_x

	T _g	T _x	ΔT _x	T _m	T _{rg}
Fe₅₆Mo₁₅Cr₅C₁₅B₇P₂	843	913	70	1398	0.603
Fe₅₄Mo₁₅Cr₅C₁₅B₇P₄	848	915	67	1396	0.607
Fe₅₂Mo₁₅Cr₅C₁₅B₇P₆	854	918	64	1415	0.608
Fe₅₀Mo₁₅Cr₅C₁₅B₇P₈	833	923	90	1402	0.594

Fig. 30은 Fe_{56-x}-Mo₁₅-Cr₅-C₁₅-B₇-P_x 합금의 DSC 곡선이다. Tg는 P의 함량이 2, 4, 6 at% 일 때 증가하는 경향을 보이다가 P의 함량이 8at%일때 감소하였고 Tx는 P의 함량이 증가함에 따라 조금씩 증가하는 경향을 보였다. ΔTx는 P함량이 8at%일 때 최고값인 90K로 관찰되었다.

Fig. 31은 Fe_{56-x}-Mo₁₅-Cr₅-C₁₅-B₇-P_x 합금의 DTA 곡선이다. 모든 합금계에서 peak의 분리현상이 관찰되었다. Tm은 1398K-1415K의 범위에서 특별한 경향 없이 불연속적으로 변화하였다. P함량이 8at%일 때를 제외하고 모든 합금계에서 0.60을 넘는 비교적 높은 Trg값이 관찰되었고 P함량이 6at% 일 때 용점이 1415K로 가장 높았지만 Tg의 증가폭에 비해 Tm의 증가폭이 작아 0.608의 높은 Trg를 관찰할 수 있었다. 모든 합금계가 비정질

형성능이 우수할 것으로 추정되어 Suction casting을 통해 3mm봉상시편을 제조하였다. Fig. 32은 $\text{Fe}_{56-x}\text{-Mo}_{15}\text{-Cr}_5\text{-C}_{15}\text{-B}_7\text{-P}_x$ 조성의 Suction casting에 의해 제조되어진 3mm 봉상시편의 X-선 회절분석실험 결과이다. 모든 합금계에서 결정상이 포함되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 P의 첨가에 의해 용점은 낮아졌으나 T_L 과 T_S 의 간격이 다른 합금에 비해 멀어 공정조성을 벗어 날 것으로 추정된다. P의 함량이 증가함에 따라 결정성이 커지는 것으로 볼 때 P의 첨가는 이합금계에 부정적인 영향을 주는 것으로 판단된다. 이를 통해 이합금계에서 P의 첨가에 의해 열적특성은 향상되었으나 P의 첨가가 과냉액상에 불안정한 요소로 작용하여 비정질 형성에는 도움이 되지 않음을 알았다. Fig.33에 $\text{Fe}_{56-x}\text{-Mo}_{15}\text{-Cr}_5\text{-C}_{15}\text{-B}_7\text{-P}_x$ 합금의 T_g , T_x , T_{rg} 를 정리하여 나타내었다.

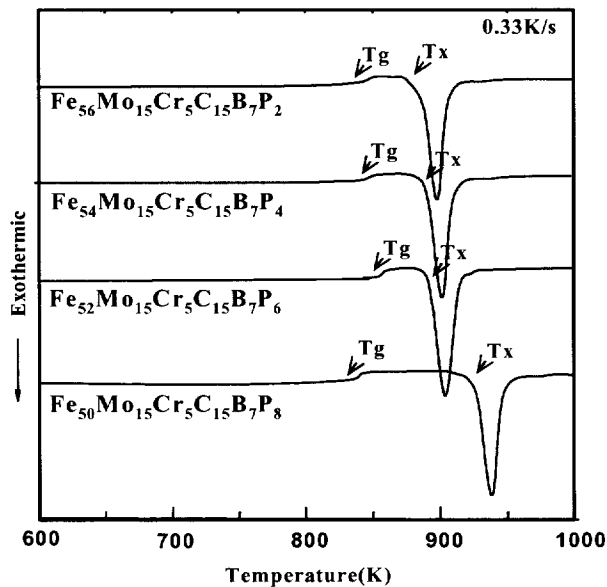


Fig. 30 DSC curves of melt-spun $\text{Fe}_{56-x}\text{-Mo}_{15}\text{-Cr}_5\text{-C}_{15}\text{-B}_7\text{-P}_x$ alloys

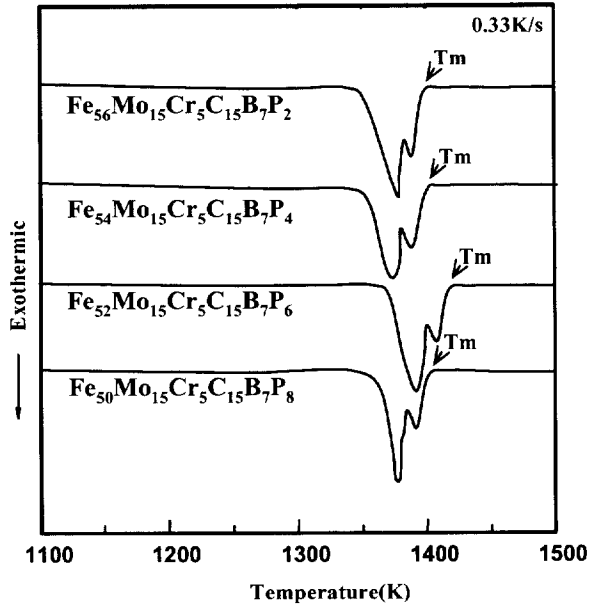


Fig. 31 DTA curves of melt-spun $\text{Fe}_{56-x}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_5\text{C}_{15}\text{B}_7\text{P}_x$ alloys

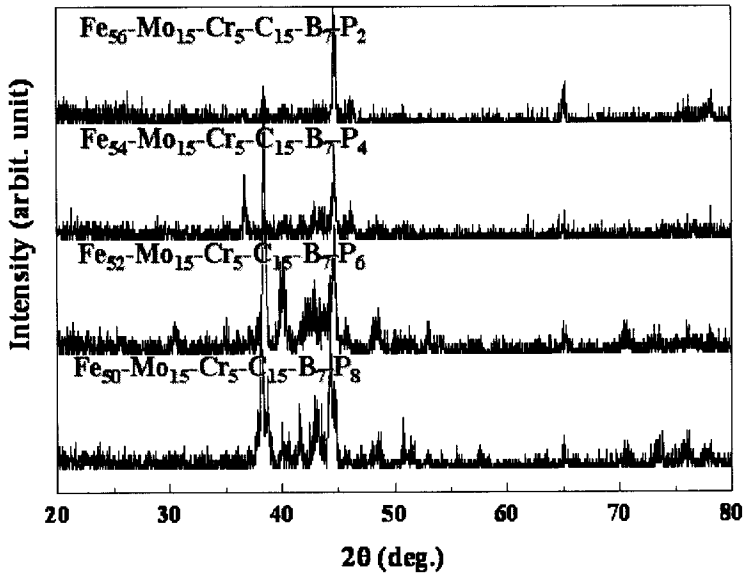


Fig. 32 X-ray diffractions patterns of the as cast rod $\text{Fe}_{56-x}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_5\text{C}_{15}\text{B}_7\text{P}_x$ system with a diameter of 3mm

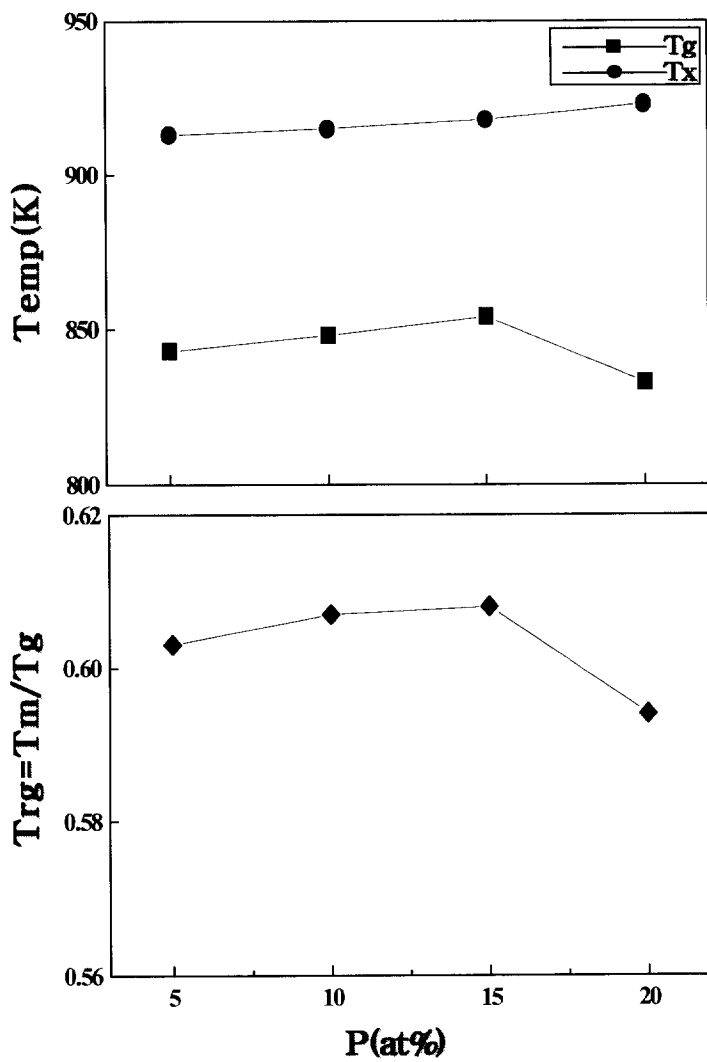


Fig.33 The change of T_g , T_x and Trg for the melt-spun $Fe_{56-x}Mo_{15}Cr_5C_{15}B_7P_x$ alloys

4.7 Mn 첨가의 영향

용점강하를 목적으로 Mo, Cr, C, B을 각각 5, 7, 9, 11 at%로 고정하고 Fe 나 Cr과의 관계에 있어 용점강하에 유리할 것으로 예상되는 Mn을 Fe와 치환하며 5, 7, 9, 11 at% 로 증가시켜 리본제조 후 각 합금의 열적 특성을 조사 하였다.

Table 8에 $Fe_{51-x}Mn_xMo_{15}Cr_7C_{15}B_7$ (X=5, 7, 9, 11 at%) 합금의 조성과 각 합금의 T_x , T_{rg} , ΔT_x , T_m 및 T_g 를 정리하여 나타내었다.

Table 8 Chemical compositions and characteristics of $Fe_{51-x}Mo_{15}Mn_xCr_7C_{15}B_7$

	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$Fe_{51}Mo_{15}Mn_5Cr_7C_{15}B_7$	861	913	52	1398	0.615
$Fe_{49}Mo_{15}Mn_7Cr_7C_{15}B_7$	853	910	57	1390	0.613
$Fe_{47}Mo_{15}Mn_9Cr_7C_{15}B_7$	848	908	60	1388	0.610
$Fe_{45}Mo_{15}Mn_{11}Cr_7C_{15}B_7$	840	905	65	1385	0.606

Fig. 34은 $Fe_{51-x}Mn_{11-x}Mo_{15}Cr_7C_{15}B_7$ 합금리본의 DSC 곡선이다. 모든 합금계에서 이중peak가 관찰되었다. T_g 와 T_x 는 Mn 함량의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였고 ΔT_x 52K-65K의 범위에서 형성되었다.

Fig. 35은 $Fe_{51-x}Mn_xMo_{15}Cr_7C_{15}B_7$ 합금리본의 DTA 곡선이다. 모든 합금에서 이중 peak 가 관찰되었고 용점이 1398K 이하에서 형성되어 있음을 관찰할 수 있었고 Mn 의 함량이 11at% 일때 가장 낮은 용점이 관찰되었다. 이를 통해 Mn이 이합금계의 용점(T_m)강하에 효과적으로 작용한다는 것을 알 수 있었다. 모든 합금계에서 0.61에 근접하는 높은 T_{rg} 가 관찰되었다. 모든 조성이 비교적 우수한 비정질 형성능을 가지고 있으므로 벌크제조

가 가능하다 사료되어 Suction casting을 통해 3mm의 벌크시편을 제조하였다.

Fig. 36은 $\text{Fe}_{51}\text{X}-\text{Mn}_\text{X}-\text{Mo}_{15}-\text{Cr}_7-\text{C}_{15}-\text{B}_7$ 조성의 Suction casting에 의해 제조되어진 3mm 봉상시편의 X-선 회절분석실험 결과이다.

모든 합금계에서 결정상에서 나타나는 회절피크가 관찰되지 않았고 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ 부근에서 broad 한 피크가 관찰되었다. $2\theta = 40^\circ \sim 42^\circ$ 근처에서 관찰되는 peak은 비정질상의 기지에 석출된 Nano결정으로 사료되며 최근의 보고에 따르면 이러한 Nano결정은 벌크비정질합금의 기계적 특성 향상에 도움이 된다고 알려져 있으며 이러한 Nano결정의 존재는 항온열처리 후 TEM 관찰에 의해 증명되어질 수 있다.

Fig.37에 $\text{Fe}_{51}\text{X}-\text{Mn}_\text{X}-\text{Mo}_{15}-\text{Cr}_7-\text{C}_{15}-\text{B}_7$ 합금의 T_g , T_x , T_{rg} 를 정리하여 나타내었다. Fig. 38에 $\text{Fe}_{51}-\text{Mn}_5-\text{Mo}_{15}-\text{Cr}_7-\text{C}_{15}-\text{B}_7$ 합금조성으로부터 얻어진 벌크시편의 외관을 나타내었다.

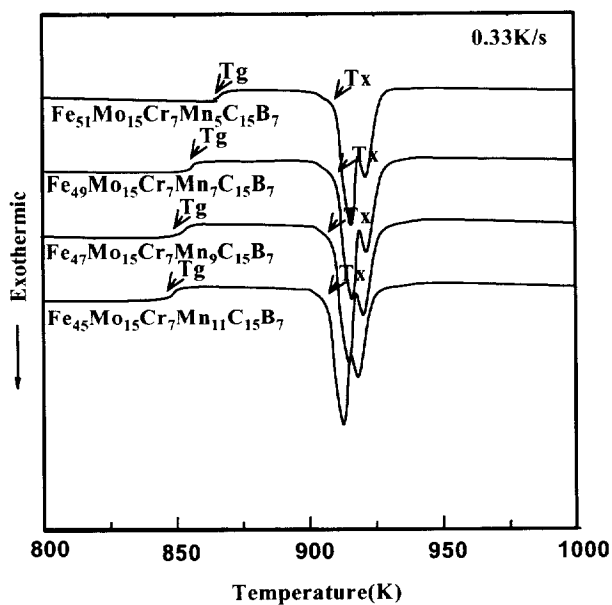


Fig. 34 DSC curves of melt-spun $\text{Fe}_{51-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_{15}\text{Cr}_7\text{C}_{15}\text{B}_7$ alloys

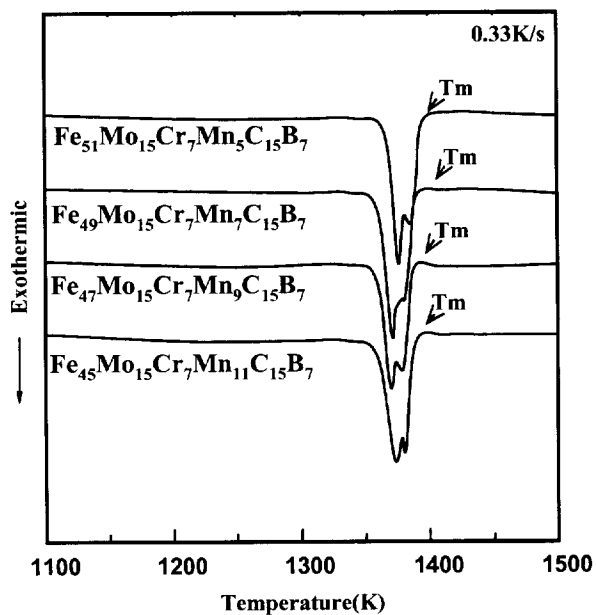


Fig. 35 DTA curves of melt-spun $\text{Fe}_{51-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_{15}\text{Cr}_7\text{C}_{15}\text{B}_7$ alloy

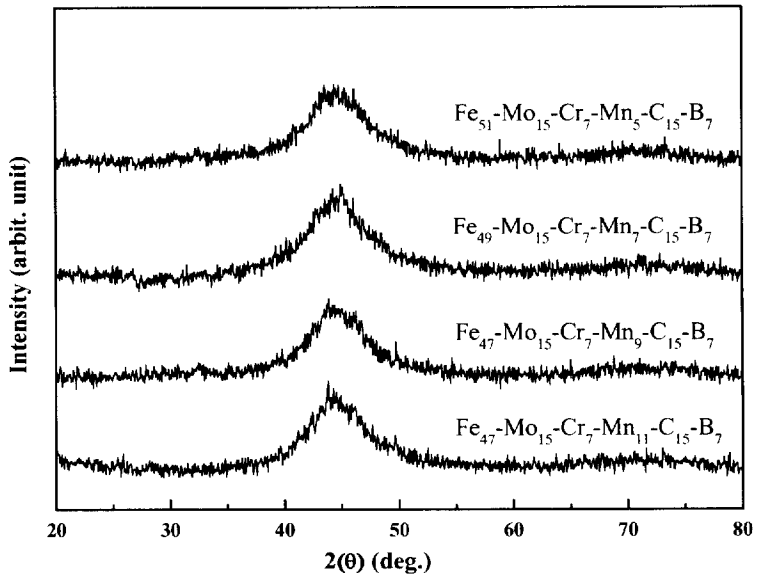


Fig. 36 X-ray diffractions patterns of the as cast rod $\text{Fe}_{51-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_{15}\text{Cr}_7\text{C}_{15}\text{B}_7$ system with a diameter of 3mm

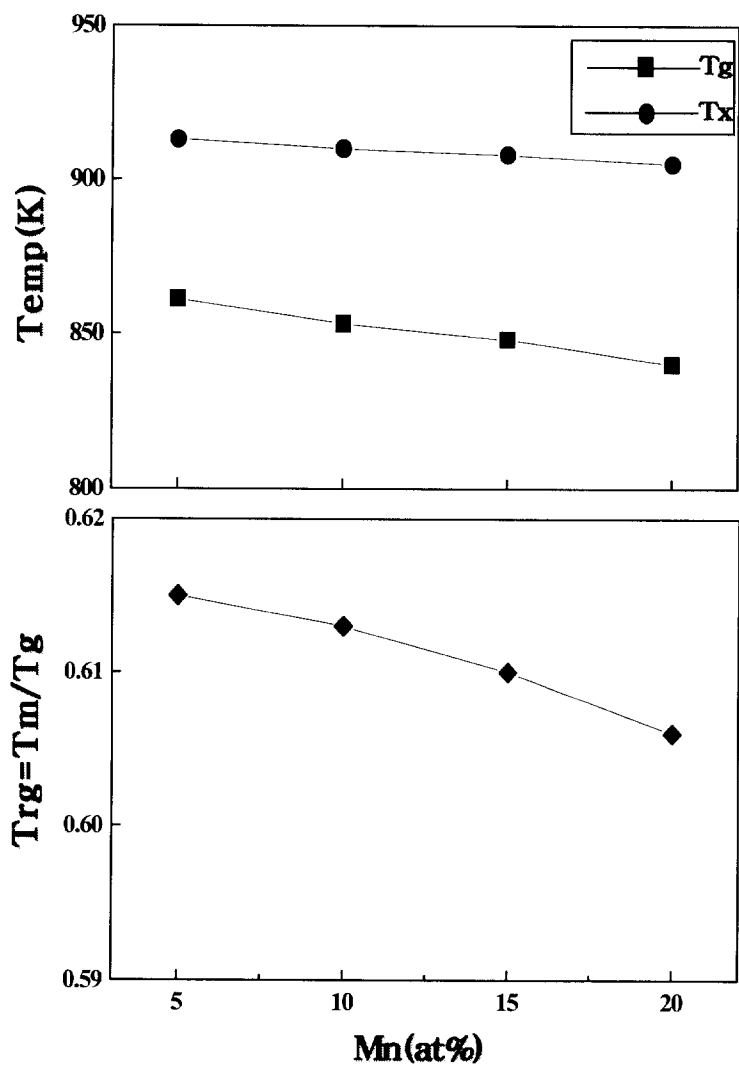


Fig.37 The change of T_g , T_x and Trg for the melt-spun $Fe_{51-x}Mn_xMo_{15}Cr_7C_{15}B_7$ alloys

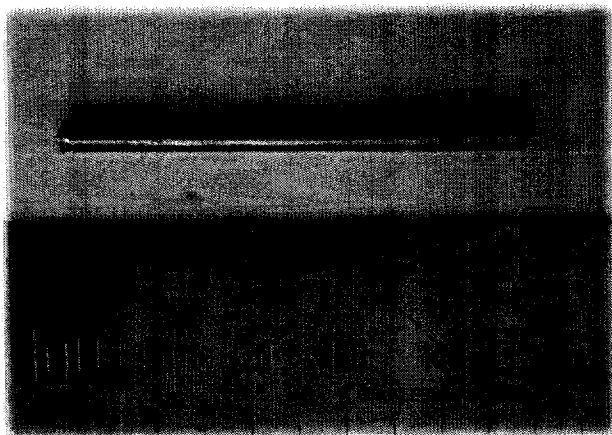


Fig. 38 Appearance of as-cast rod 3mm diameter of
 $\text{Fe}_{51}\text{-Mn}_5\text{-Mo}_{15}\text{-Cr}_7\text{-C}_{15}\text{-B}_7$



Fig. 39 SEM micrograph for cross-sectioned area of
as casted rod 3mm diameter of $\text{Fe}_{51}\text{-Mn}_5\text{-Mo}_{15}\text{-Cr}_7\text{-C}_{15}\text{-B}_7$



Fig. 40 optical macrograph of as-cast rod 3mm diameter of
 $\text{Fe}_{51}\text{-Mn}_5\text{-Mo}_{15}\text{-Cr}_7\text{-C}_{15}\text{-B}_7$

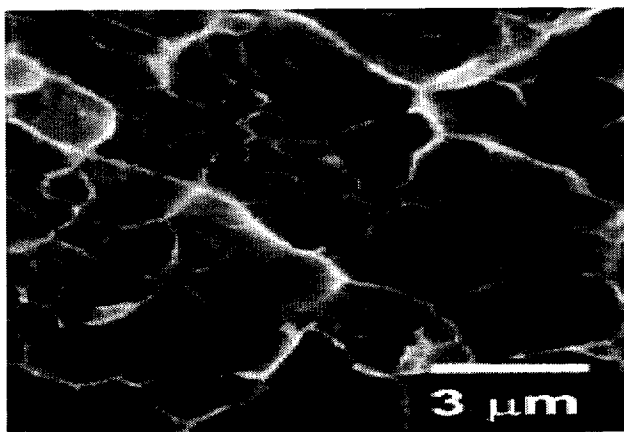


Fig. 41 Fractograph of as-cast rod 3mm diameter of
 $\text{Fe}_{51}\text{-Mn}_5\text{-Mo}_{15}\text{-Cr}_7\text{-C}_{15}\text{-B}_7$

외관이 깨끗하고 광택이 나는 비정질벌크의 특징에 잘 부합하고 있다.

Fig. 39에 $\text{Fe}_{51}\text{-Mn}_5\text{-Mo}_{15}\text{-Cr}_7\text{-C}_{15}\text{-B}_7$ 합금으로 제조된 3mm 벌크시편의 원형단면에 대한 SEM image를 나타내었다. 어떠한 결정상도 관찰하지 못했다. 시편이 에칭이 잘되지 않는 경향을 보였는데 이 또한 일반적인 비정질합금의 특징에 잘 부합한다.

Fig. 40, 41에 $\text{Fe}_{51}\text{-Mn}_5\text{-Mo}_{15}\text{-Cr}_7\text{-C}_{15}\text{-B}_7$ 조성합금의 파면사진을 나타냈다. 비정질 합금은 결정질합금과 달리 슬립계가 존재하지 않으므로 결정질합금과는 다른 파괴 메커니즘을 갖는다. 비정질합금의 파괴는 국부적으로 하중이 집중되는 영역에서 최대 전단응력이 작용되어지는 방향과 유사한 방향(응력이 가해지는 방향의 45°)으로 shear bands가 형성되어 초기에 발생된 shear bands에 응력이 집중되면서 파괴가 일어난다고 알려져 있다.

이렇게 파괴된 파면을 Vein pattern 이라고 한다. Vein pattern은 비정질합금의 불균일 전단변형에 의해 진행되고 단열파괴에 의해 파괴가 진행되어 생긴 파면으로 국부적인 부분의 온도상승 때문일 수 있다고 보고되고 있다.

Fig. 41에서 국부적인 Vein pattern과 점성거동의 원인이 되는 branch vein pattern의 존재를 확인할 수 있었다.

4.8 기계적 특성 평가

Fig. 42은 $\text{Fe}_{51-x}\text{-Mn}_x\text{-Mo}_{15}\text{-Cr}_5\text{-C}_{15}\text{-B}_7$ ($x=5,7,9,11$ at%) 합금의 미소경도 측정 결과를 나타낸 것이다. Mn 함량의 증가에 따라 비커스경도 값이 소폭 증가함을 알 수 있었다. 모든 조성계에서 Fe-based 비정질합금에서 나타나는 전형적인 경도값을 나타냈다. 또한 $E/\sigma_y=50$ 의 비로부터 영율(Young's Modulus, E)을 얻을 수 있는데 그 값을 Fig. 43에 나타냈다.

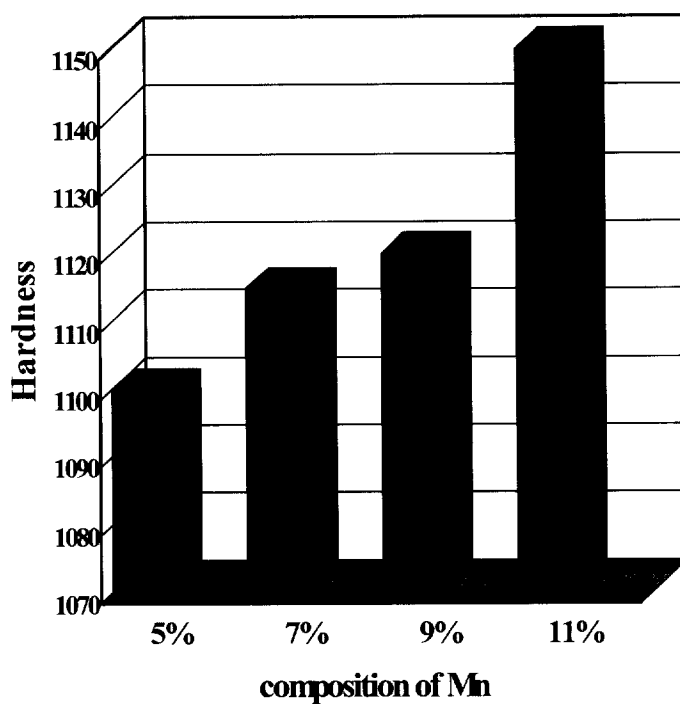


Fig. 42 Micro-vickers hardness of Fe_{51-X}-Mn_X-Mo₁₅-Cr₅-C₁₅-B₇ alloys of 3mm bulk specimen

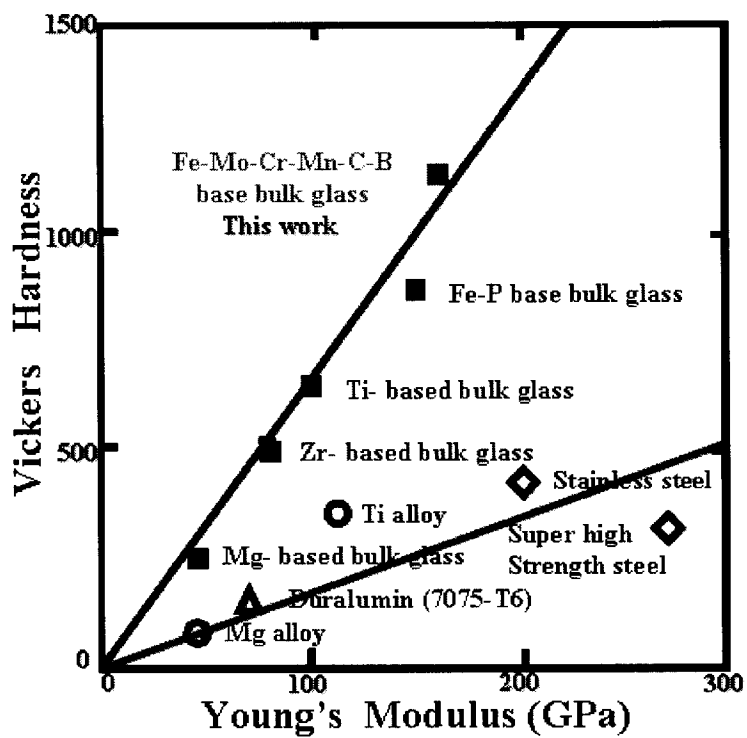


Fig. 43 Relationship between H_v & Young's Modulus

5. 결론

다성분계 Fe계 비정질 합금을 개발하기 위하여 Fe-Mo-C 합금조성에 Cr, Mn 등의 전이금속과 B, C, P 등의 반금속원소를 첨가하여 합금을 만들고, 이들 합금을 리본형태나 벌크형태로 제조한 후 열적성질의 측정값을 토대로 비정질 형성능을 평가하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) Fe₇₀-Mo₁₅-C₁₅ 합금에 7at%의 B를 첨가한 경우 T_g가 크게 증가 하였으며 그 결과 Fe₇₀-Mo₁₅-C₁₅ 합금에서는 관찰할 수 없었던 높은 T_g에 의해 Trg 값이 0.604로 증가하였지만 직경 3mm의 벌크시편은 제조할 수 없었다.

2) Fe₆₃-Mo₁₅-C₁₅-B₁₅ 합금에서 Cr을 5, 10, 15, 20at% 첨가한 경우 Trg 값이 0.579~0.606 의 범위에서 형성되었다. ΔT_x 는 44K~65K의 범위에서 형성되었다.

3) Trg 값이 0.606~0.615의 범위에서 형성된 Fe_{51-x}-Mn_y-Mo₁₅-Cr₅-C₁₅-B₇ (y = 5, 7, 9, 11at%) 합금조성에서 석션캐스팅법으로 제조한 결과 직경 3mm, 길이 50mm인 벌크 비정질합금을 제조할 수 있었다. 이 합금들의 경도값은 약 H_v=1100~1150을 나타내었다.

참고문헌

1. W. Klement, R. Willens and P. Duwez : Nature, 187 (1960) 869
2. T. Masumoto : Jap. Bull of Jap, Inst. Met. 30 (5), 375 (1991)
3. S. Joseph Poon : Applied physics letters 83 (2003)
4. M. Hagiwra, A. Inoue, and T. Masumoto : Metall. Trans. A, 13A, (1982), P3 72
5. A. Inoue, T. Zhang, and A. Takeuchi : Appl. Phys. Lett, 17 (1998) p,464
6. A. Inoue, A. Takeuchi, T. Zhang, A. Murakami, and A. Mkinio : IEEE Trans. Magn. 32, (1996) p,4886
7. A. Inoue, K. Kita, T. Zhang, and T. Masumoto : Mater. Trans. JIM, 30, (1989) p,722
8. A. Paker and W. L. Johnson : Appl. Phys. Lett, 63 (1993) p,2342
9. A. Inoue, N. Nishiyama, and T. Matsuda : Mater. Trans. JIM, 37, (1996) p,181
10. R. Bush, Y. J. Kim, and W. L. Johnson : J. Appl. Phys 77, (1995) 4039
11. H. A. Davies : Phys. Chem. Glasses 17, (1976) 159
12. J. Zarzycki : Mater. Sic. tech , 9 , (1991), p124
13. W.Clement, R.H. Willens. P.Duwez : Nature 187 (1960) 869.
14. A.L. Greer, Science 267 (1995) 1947.
15. W.L. Johnson, Prog. Mater. Sci. 30 (1986) 81.
16. H.A. Daveis, in: F.E. Luborsky (Ed.), Amorphous Metallic Alloys, Butterworths, London, 1983, p. 8.
17. S. Kavesh, in: J.J. Gillman, H.L. Leamy (Eds.), Metallic Glasses, ASM International, Metals Park, OH, 1978 (Chapter 2).

18. D.Turnbull, Trans. AIME 221 (1961) 422.
19. H.S. Chen, D. Turnbull, J. Chem. Phys. 48(1968) 2560.
20. H.S. Chen, D. Turnbull, Acta Metall. 17 (1969) 1021.
21. D. Turnbull, J.C. Fisher, J. Chem. Phys. 17 (1949) 71.
22. D. Turnbull, Contemp. Phys. 10 (1969) 437.
23. H.S. Chen, Acta Metall. 22 (1974) 1505.
24. A.L. Drehrman, A.L. Greer, D. Turnbull, Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 716.
25. W.H. Kui, A.L. Greer, D. Turnbull, Appl. Phys. Lett. 45(1984) 615.
26. W.L. Johnson, Prog. Mater. Sci. 30 (1986) 81.
27. A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama, T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 33 (1992) 937.
28. A. Inoue, Mater. Trans. JIM 36 (1995) 866.
29. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 34 (1993) 1234.
30. A. Inoue, N. Nishiyama, Mater. Sci. Eng. A 226-228 (1997) 401.
31. W.L. Johnson, MRS Bull. 24 (10) (1999) 42.
32. A. Peker, W.L. Johnson, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2342.
33. Turnbull D : Cohen MIT. Nature(1961) 189 ,132
34. Lin X. H, Johnson W. L : Appl phys 78, (1995) 6514
35. D.E. Polk and D. Turnbull : Acta Met., 20. (1972), p 563
36. C.A. Pampillow : Scripta Met., 6. (1972), p 915
37. F. Spaepen and D. Turnbull : Scripta Met., 8. (1972), p 563
38. M.H. Cohen and D. Turnbull : J. Chem. Phys., 52. (1970), p 3038
39. H.J. Leamy, H. S. Chen and T.T. Wang : Met. Trans., 699. (1972), 3

40. C.A. Panpillo and A.C. Remschuessel : Journal of Materials Science., 9 (1974), 718
41. P.G Saffman and G. Taylor : Proc. Roy. Soc. London A 245., (1959), 312

감사의 글

이제 새로운 첫 발걸음을 내딛으려 합니다. 이 한걸음을 내딛을 수 있기까지 정말 오랜 시간이 흘렀습니다. 오래전 처음 학교정문을 내딛을 때의 저의 모습이 떠오릅니다. 새로운 시작에 대한 설렘과 두려움 앞으로 이루어 나가야 할 일에 대한 열정으로 가득한 저였습니다. 이러한 열정 앞에서도 지난시간 동안 수 없이 많은 좌절과 어려움이 저를 힘들게 하였습니다. 이런 저를 옆에서 지켜보아 주시며 끊임없이 힘을 주신 많은 분들께 이글을 통해 감사의 마음을 전하고자 합니다. 먼저 지도 교수이신 정해용 교수님께 감사드립니다. 교수님을 통해 참된 연구자의 마음가짐과 삶에 대한 성실한 태도를 마음 깊이 새길 수 있었습니다. 그리고 실험을 하는데 있어 모든 지원과 코멘트를 해주신 김성규 교수님께 진심으로 고개 숙여 감사드립니다. 우리학과의 번영을 위해 항상 노력하시는 배차현 교수님, 문창권 교수님, 정호신 교수님, 박화순 교수님, 남기우 교수님, 박찬 교수님, 안용식 교수님, 권해웅 교수님, 김부안 교수님, 최희락 교수님, 안병현 교수님 감사드립니다. 자칫 매마를 뺐했던 대학원 생활을 풍요롭게 해준 동기들 (정환, 청우, 중하 형, 한성, 무겸, 성호, 제경) 너희들이 있어서 행복했다. 비록 학교라는 울타리는 벗어나지만 시간은 앞으로도 영원히 우리를 한 울타리로 묶어 줄 것이라 믿는다. 또한 실험 중에 사고치고 우울해 있을 때 항상 용기주고 뒤치다꺼리 하느라 힘들었던 종모, 예환 에게도 고마움을 전합니다. 내 고약한 성격 웃으며 받아준 실험실 후배들 (은희, 보경, 은비) 에게도 감사의 마음을 전합니다. 그 외에 웃음과 격려로 항상 저를 일으켜 세워준 후배들 (민선, 용수, 인철, 인제, 종일, 미경, 창호, 승렬, 동조, 배아) 정말 고마웠고 얼마 남지 않은 학교생활 잘 마무리하고 원하는바 이루어지길 기도한다. 4년간 나의 옆을 말없이 지켜주며 힘들 때 마다 큰 힘을 준 효진 정말 고맙다. 마지막으로 제힘의 원천이며 살아가는 원동력인 부모님께 감사드립니다. 부모님의 헤아릴 수 없이 가득한 사랑과 관심, 인내가 밑바탕이 되어 이 자그마한 논문이 빛어졌습니다. 부모님의 사랑에 항상 감사하며 최선을 다해 열심히 살겠습니다. 이외에 제가 미처 언급하지 못한 고마운 분들이 많습니다. 그분들의 이름을 하나하나 되새기지 못함을 죄송하게 생각하며 대신 제 깊은 감사의 말로 이글을 마칠까 합니다.

“모두들 감사합니다.”