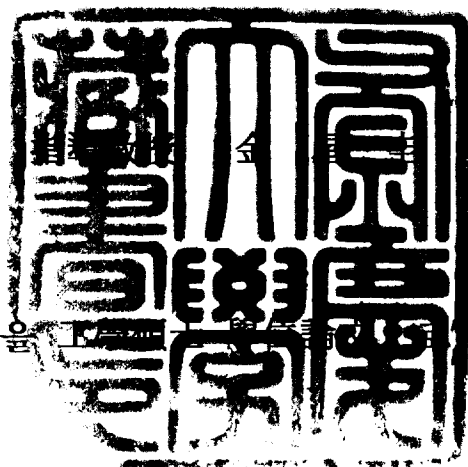


工學碩士 學位論文

Fe계 비정질 벌크 합금의 제조 및 특성에 관한 연구



이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

소재프로세스 공학과

裴 鍾 模

裴鍾模의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005年 12月 22日

主 審 工學博士 朴 興 日



委 員 工學博士 金 星 圭



委 員 工學博士 李 吉 根



목 차

Abstract

1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
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 비정질합금 출현	8
2.4 비정질 형성에 영향을 주는 인자	12
2.4.1 액상의 응고	15
2.4.2 균일 핵생성(Homogeneous Nucleation)	19
2.4.3 불균일 핵생성(Heterogeneous Nucleation)	21
2.4.4 Viscosity와 T_g 의 관계	22
2.4.5 High glass forming ability 인자	23
2.5 기계적 성질	25
2.5.1 비정질 합금의 파괴거동	26
3. 실험방법	28
3.1 합금설계	28
3.2 모 합금제조	28
3.3 급속 응고법을 이용한 리본 시편 제조	34

3.4 벌크 시편의 제조	34
3.5 구조분석	37
3.5.1 X-선 회절 분석	37
3.5.2 광학현미경 관찰	37
3.6 열분석	38
3.6.1 시차 주사 열량분석	38
3.6.2 시차 열분석	38
3.7 기계적 특성 평가	39
3.7.1 미소 경도 시험	39
4. 실험결과 및 고찰	40
4.1 비정질 형성능	40
4.2 Fe-C-Si-B계 합금	41
4.3 Fe-Ni-C-Si-B-P계 합금	46
4.4 Fe-(Ni)-Cr-C-P-(Si) 계 합금	50
4.5 Fe-Mo-Cr-B-Si 계 합금	59
4.6 Fe-Mo-Cr-C-B-Y 계 합금	62
4.7 기계적 특성 평가	78
5. 결론	81
참고문헌	82

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

Jong-mo Bae

Department of Materials Processing Engineering, Graduate School.

Pukyong National University

Abstract

The aim of this research is to fabricate Fe based Amorphous bulk alloys with high glass forming ability and to study mechanical properties for the fabricated alloys. Base metal was Fe-C eutectic alloy. Metalloid (B, P, Si), Transition Metal (Cr, Mo, Co, Ni) and small amounts of lanthanide (Y) were systematically added to base metal. It was prepared by the vacuum induction and arc melting process. 1.5mm × 0.02mm ribbons were produced by single roll process. Φ5 × 15mm Bulk Amorphous alloys were produced using Cu-mold suction casting method. The phases were identified by XRD. Crystallization behaviors were studied by using DSC and DTA. Micro hardness was measured by using micro vickers hardness tester. Typical Amorphous halo pattern showed in the produced 5Φ Fe₄₆Mo₁₅Cr₁₅C₁₇B₅Y₂ Amorphous Bulk alloy. In this Bulk Amorphous alloy systems, the T_g, T_x, ΔT_x, and T_{rg} was 870K, 932K, 62K, 0.615. The hardness values were about Hv= 1050 ~ 1100. (500gf, 20sec)

1. 서론

첨단산업이 발달하고 자원의 한계가 현실로 다가옴에 따라, 현대 산업사회는 극소형화, 경량화, 고강도화, 고효율화로 급속히 변화되고 있다. 이러한 변화에 따라, 소재분야 역시 산업사회의 요구조건을 충분히 수렴할 수 있고, 친환경적인 기능성 신소재의 개발 필요성이 증대되고 있다.

일반적으로 금속, 무기질 재료 등은 상온에서 결정 상태를 나타내지만, 액체 또는 기체상에서 급냉하여 고체가 될 경우, 결정핵 생성의 시간적 여유가 없기 때문에 그 물질을 구성하는 원자 배열이 결정과는 달리 무질서한 상태가 되는데, 이것을 비정질 또는 아몰퍼스라 한다. 비정질합금은 고강도 소재이며, 우수한 내부식성 및 내마모 저항성, 낮은 전기 및 열전도도, 우수한 자기적 특성 등 결정질재료에 비해 우수한 물성을 갖추고 있는 이상적인 재료다.⁽⁷⁾ 비정질 재료의 가장 큰 장점으로서는 벌크 비정질합금의 승온시 결정화 이전에 50K정도의 구간동안은 viscosity가 낮은 과냉각액상으로 존재하며 냉각시, 이 과냉각상은 다시 비정질합금으로 천이한다.⁽⁸⁾ 이러한 특성은 가공을 매우 용이하게 할 수 있으며, 유리 천이온도가 낮아서 에너지 절약적인 측면에서도 큰 장점을 지닌다. 또한 최근에는 적절한 결정화 처리를 통해 nano size의 미세구조를 갖는 소재의 연구가 활발히 진행 중에 있다. 구조용 금속재료로서, 벌크 비정질합금은 Liquid structure와 유사한 원자배열을 가지며, 기존의 결정질 금속에 비해 기계적 강도가 매우 우수하고 독특한 물리적/화학적 특징을 가지고 있기 때문에, 광범위한 분야에 적용 가능할 것으로 판단된다.

1960년 Duwez에 의해 $Au_{75}Si_{25}$ 합금에서 비정질합금이 최초로 발견된 이후⁽¹⁾, 비정질 연구를 수행하는 연구자들의 장기적인 목표는, 산화물 글래스에 필적할 만한 우수한 비정질 형성능을 가지는 비정질 합금개발에 있다.

이런 목적에 따라 다양한 합금계에서 비정질이 제조되었지만, 그 작업공정이 매우 까다로워 사실상 1980년대 중반까지 비정질 연구는 정체기에 있었다. 그러나 80년대 후반부터 일본의 Inoue 그룹에 의해, 결정화 이전에 넓은 과냉각액체영역(ΔT_x)과 유리전이온도(T_g)가 존재하며, 다 성분계로 이루어져 있는 수많은 비정질 합금계가 발견되었다.⁽²⁻⁶⁾ 이 발견으로, 벌크 비정질 합금 연구는 또 다시 활성화 되고 있으며, 최근에는 선진국을 중심으로 Zr계, Cu계, Mg계, Fe계 등의 다양한 합금계에서 낮은 냉각속도에서도 제조가 가능한 벌크 비정질 합금 개발연구가 추진되고 있다. 그 중에서도 Fe계 합금은 분위기 제어가 비교적 용이하고, 강도적인 측면에서도 다른 합금계에 비해 월등히 우수하다. 그러나 이런 장점에도 불구하고 낮은 비정질 형성능 때문에 연구 실적이 기대에 미치지 못하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 높은 비정질 형성능을 갖는 Fe계 비정질 벌크 합금의 개발을 목적으로, Fe-C 공정합금을 기본으로 하여 Fe-rich 부분에 B, P, Si 등의 반금속 원소들을 첨가한 후, 그 공정조성을 중심으로 Co, Ni, Cr, Mo 등의 천이원소와 소량의 Y를 Fe와 치환 첨가하여 비정질 형성능 (GFA: Glass Forming Ability)을 조사하였다. 열적특성을 중점적으로 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 적정한 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 열진동을 한다. 액체 재료의 경우, viscosity가 상온에서 10^{-3}Nsm 정도이고 열진동에 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. 이러한 상태를 비정질이라 한다.

비정질의 원자구조는 장 범위적 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 유리전이 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. 그림 2.2.1.1은 온도의 변화에 따른 비정질과 액상과 결정상의 비열 변화를 나타낸 것으로서⁽⁹⁾, T_g 에서 비열의 불연속적인 변화를 나타낸 것이다. T_g 이하의 비정질을 유리(glass)라 하고 T_g 에서 응고점(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 상태가 되며, 원자의 상호이동이 불가능하여 비정질화 된다. 이 고화되는 온도경계는 액상의 점성이 $10^{13.6} \text{Nsm}^{-2}$ 가 되는 지점으로 간주하며, 이때의 온도를 T_g 라 정의한다. 그림 2.2.1.2 는 액체에서 고체로의 냉각과정을 점도 변화의 측면에서 나타낸 것이다.⁽¹⁰⁾ 또한 유리전이는 부피변화과정을 통해 정의될 수 있다. 그림 2.2.1.3 은 액상을 냉각함으로써 나타나는 부피변화를 나타낸 것이다.⁽¹¹⁾ 그림에서와 같이 T_m 에서 결정질 고상이 형성되는 경우에는 체적의 급격한 감소를 보이는 반면에 유리가 형성되는 경우에는 T_g 라 불리는 온도영역에서 체적이 온도에 따라 점진적으로 감소하는 특징이 나타난다. 이와 같은 현상은 체적뿐만 아니라 엔트로피나 엔탈피의 온도에 따른 변화에서도 관찰 할 수 있다.

유리전이현상은 매우 복잡해서 아직도 완전히 규명되었다고 보기는 어렵다. 지금까지 자유부피, 열역학적 상 전이, 엔트로피, 구조적인 이완, 점성 등 여러 가지 관점에서 유리전이에 대한 이론들이 전개되었지만, 어떠한 다른 이론으로도 이 현상의 모든 국면이 설명되지는 않고 있다.

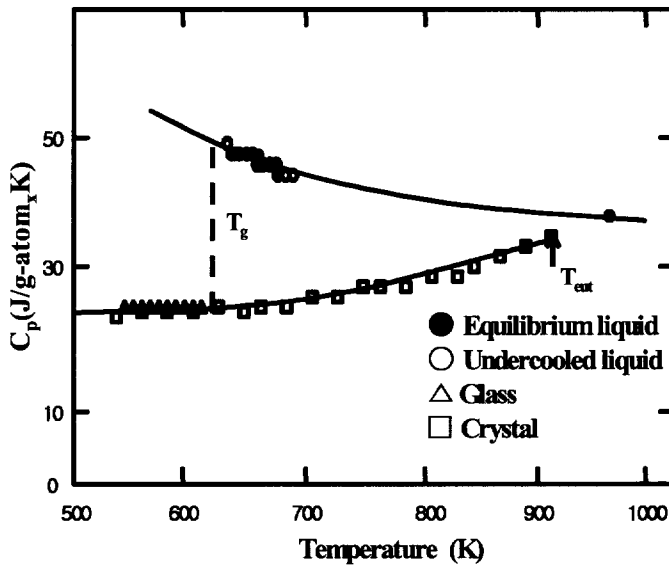


Fig. 2.2.1.1. Heat capacity curves of the Zr-Ti-Cu-Ni-Be glass, the corresponding liquid and crystalline solid as a function of temperature

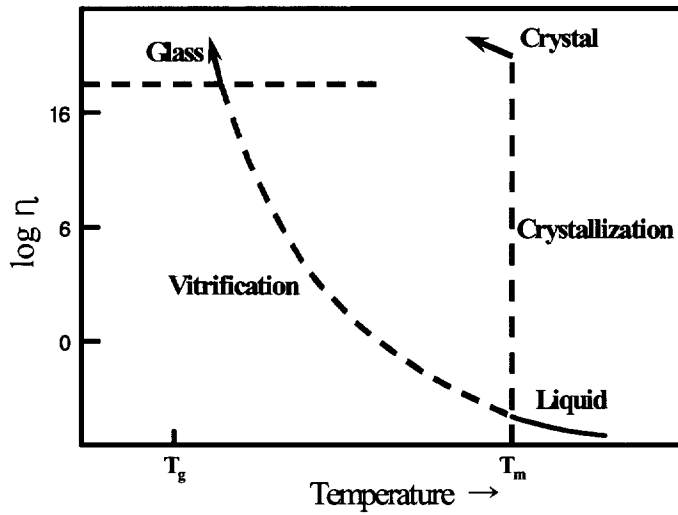


Fig. 2.2.1.2. Viscosity(η)-Temperature(T) behavior corresponding to crystallization and vitrification of a metallic melt

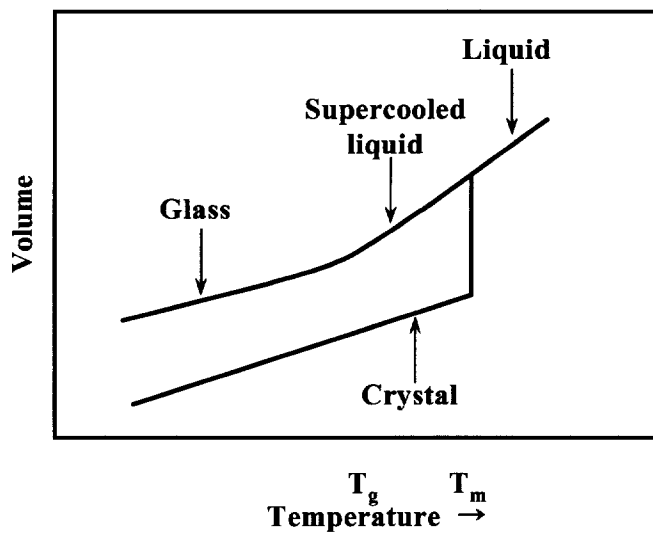


Fig. 2.2.1.3. Volume change during cooling of a liquid

2.3 비정질 합금의 발전과정

비정질 합금은 1960년 Caltech의 Duwez에 의해 $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ 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 비정질 금속유리에 명백한 유리전이 현상이 관찰됨을 발견하였다.⁽¹⁸⁻¹⁹⁾ 유리전이현상은 결정화 이전에 약간의 승온 온도의 변화에 의해 관찰된다.⁽²⁰⁾ Turnbull은 이를 통해 유리환산온도(Glass Transition Temperature) $T_g = T_g/T_m$ 을 정의하였고 합금의 유리형성능 (GFA: Glass Forming Ability) 결정인자로 사용하였다.⁽²¹⁾ Turnbull정의를 의하면 $T_g/T_m = 2/3$ 일 때, 합금액상은 낮은 냉각속도에서도 비정질 상태로의 전이가 쉽다고 하였다.⁽²²⁾ 최근까지도 T_g 는 유리 형성능을 정의하는 가장 효과적인 방법으로 인식되어지고 있다.

2.3.1 비정질합금 출현

1974년 Chen에 의해 Pd-Cu-Si합금에서 suction-casting법을 통해 10^3 K/s의 낮은 냉각속도에서 수 mm의 비정질합금을 제조하였다.⁽²³⁾ 1982년 Turnbull에 의해 Pd-Ni-P-B합금에서 B_2O_3 플럭싱(fluxing)을 이용해 불 균일 핵생성을 제거함으로서 비정질 합금을 제조하였다.⁽²⁴⁻²⁵⁾

Fluxing을 통해 Pd-Cu-Si 합금에서 10 K/s의 낮은 냉각속도에서도 수 센티미터 직경의 비정질 합금이 제조 되었지만, Pd-Based합금은 Pd의 가격이 엄청나게 고가이므로 학문적으로는 가치가 있으나, 상업적으로는 그 가치를 잃어 더 이상 연구가 시행되지 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.

Mg-Cu-Y, La-Al-Ni, Zr-Al-Ni-Cu, Zr-Al-Ni-Cu(Ti,Nb), Zr-Ti-Cu-Ni-Be, Ti-Ni-Cu-Sn, Cu-Zr-Ti-Ni, Nd-Fe-Co-Al, La-Al-Ni, Fe-Co-Zr-Nb-B, Fe-Al-Ga-P-C-B, Pr-Cu-Ni-Al, Pd-Ni-Cu-P 등 다양한 합금계에서 비정질합금이 제조되어지기 시작했다. 최근에는 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 합금에서 0.10 K/s의 낮은 냉각속도에서 직경 10cm에 이르는 벌크 비정질합금의 제조에 성공하였다.⁽³⁰⁾ 최근에는 $(Zr_{82.5}Ti_{17.5})_{55}(Ni_{54}Cu_{46})_{18.75}Be_{26.25}$ 합금에서 가장 큰 ΔT_x 값인 135K가 관찰되었다.⁽³¹⁾

Peker와 Johnson에 의해 발견된 vitalloy1 (vita1) $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 합금조성은, 벌크비정질합금에서 가장 널리 알려진 합금계이며 임계냉각속도가 1 K/s에 불과하다.⁽³²⁾ 이 합금조성으로 별도의 fluxing 처리 없이 5~10cm의 벌크비정질 합금이 제조되었다. 표 2.3.1.1 에 다양한 벌크비정질

합금의 조성과 발견된 연도를 나타내었다. 제조비용이 비싼 Pd, Pt, Au-based 합금으로부터 시작하여 비교적 가격이 경제적인 Zr, Ti, Ni-based 합금 계로 연구가 진행되었으며 최근에는 가장 경제적인 Fe-based 벌크 비정질합금의 연구로 집중되고 있는 추세이다.

그림 2.3.1.1 에 다양한 비정질재료의 GFA를 나타내었다. 그림 2.3.1.1 에 서 볼 수 있듯이 몇몇의 벌크비정질합금에서는 silicate glasses 와 근접한 비 정질 형성능이 관찰되고 있다.

표 2.3.1.2 에 전형적인 벌크비정질합금의 열적특성과 T_{rg} 를 나타내었다.

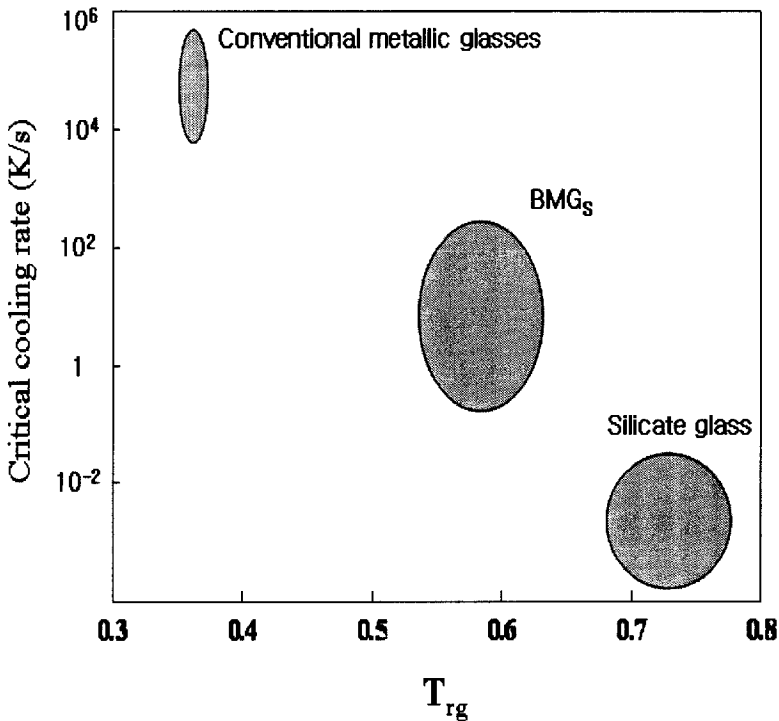


Fig. 2.3.1.1. A comparison of critical cooling rate and reduced glass transition temperature T_{rg} for BMG, silicate glasses and conventional metallic glasses

Table 2.3.1.1. 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 2.3.1.2 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}
Mg₈₀Ni₁₀Nd₁₀	454.2	477.7	725.8	0.63
Mg₆₅Ni₂₀Nd₁₅	459.3	501.4	743.0	0.62
Mg₇₅Ni₁₅Nd₁₀	450.0	482.8	717.0	0.63
Mg₇₀Ni₁₅Nd₁₅	467.1	494.1	742.5	0.63
Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀	424.5	484.0	727.9	0.58
Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}	623.0	705.0	932.0	0.67
Zr_{46.25}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5}	622.0	727.0	909.0	0.68
Zr_{45.38}Ti_{9.62}Cu_{8.75}Ni₁₀Be_{26.25}	623.0	740.0	911.0	0.68
Zr₄₄Ti₁₁Cu₁₀Ni₁₀Be₂₅	625.0	739.0	917.0	0.68
Zr_{38.5}Ti_{16.5}Ni_{9.75}Cu_{15.25}Be₂₀	630.0	678.0	921.0	0.68
Zr₄₈Nb₈Cu₁₄Ni₁₂Be₁₈	656.0	724.0	997.0	0.66
Zr₅₇Ti₅Al₁₀Cu₂₀Ni₈	676.7	725.4	1095.3	0.62
Zr₅₇Nb₅Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀	687	751	1092	0.63
Zr₅₃Ti₅Cu₁₆Ni₁₀Al₁₆	697	793	1118	0.62
Pd₄₀Ni₄₀P₂₀	590.0	671.0	877.3	0.67
Pd_{81.5}Cu₂Si_{16.5}	633.0	670.0	1008.8	0.63
Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀	586.0	678.0	744.8	0.79
Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀	713.0	763.0	1110.0	0.64
Cu₅₄Zr₂₇Ti₉Be₁₀	720.0	762.0	1090.0	0.66
La₅₅Al₂₅Ni₁₀Cu₁₀	467.4	547.2	662.1	0.71
La₅₅Al₂₅Ni₅Cu₁₀Co₅	465.2	541.8	660.9	0.70
Nd₆₀Al₁₀Cu₁₀Fe₂₀	485.0	610.0	773.0	0.63
Nd₆₀Al₁₅Ni₁₀Cu₁₀Fe₅	430.0	475.0	709.0	0.61
Ti₃₄Zr₁₁Cu₄₇Ni₈	698.4	727.2	1119.0	0.62
Ti₅₀Ni₂₄Cu₂₀B₁Si₂Sn₃	726.0	800.0	1230.0	0.59
Pr₅₅Al₁₂Fe₃₀Cu₃	551	626	845	0.65
Fe_{44.88}Mn_{19.72}Mo_{3.4}Zr₄Nb₄B₂₄	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 공정(eutectic)과 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.

그림 2.4.1 과 2.4.2 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 그림 2.4.3 은 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 을 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 장 범위적으로 원자의 재배열을 저해한다.

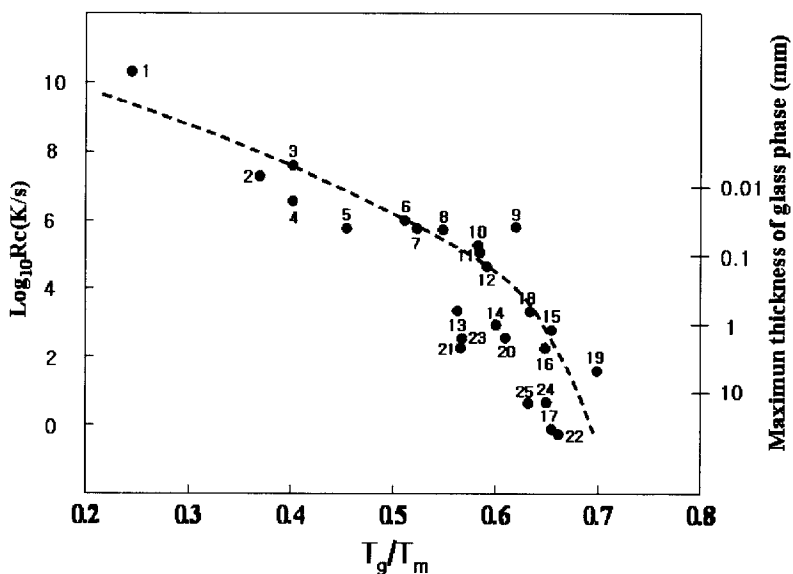


Fig. 2.4.1. Relationship between R_c , $t_{\max}$, and T_{rg} for typical amorphous alloys

- (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) $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$

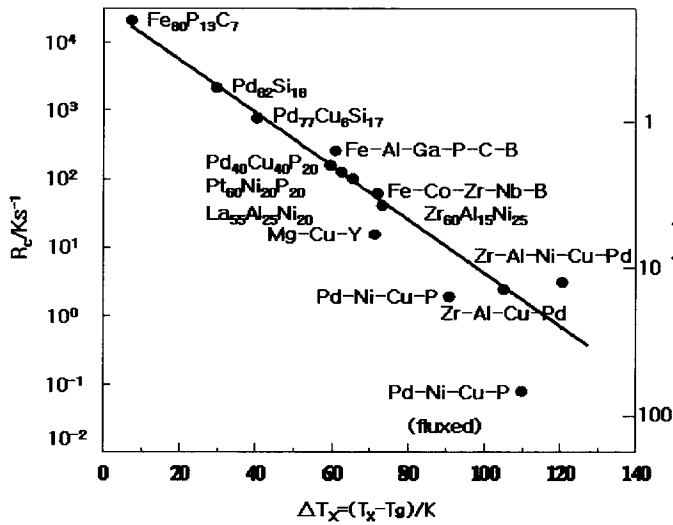


Fig. 2.4.2. Relationship between R_c , t_{max} , and $\Delta T_x(T_x - T_g)$ for typical bulk amorphous alloys

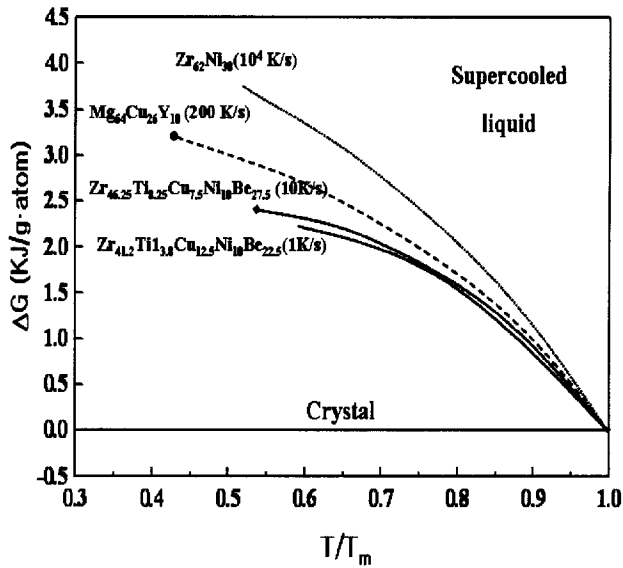


Fig.2.4.3. Gibbs free-energy difference between the supercooled liquid and the crystalline mixture for different glass-forming alloys

2.4.1 액상의 응고

모든 비정질 합금을 충분한 온도에서 어닐링(Annealing)하면 결정화 현상을 관찰할 수 있으며, 이것으로 비정질 합금은 준안정상임을 알 수 있다. 이러한 준안정상의 형성거동을 이해하기 위해서는 열역학적이고 속도론적인 측면에 관한 이해가 필요하다. 열역학적으로 계의 자유에너지는 (1)식과 같다.

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

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 조밀 충전구조이므로 주기성이 없는 금속액상에 비해 엔탈피가 낮다. 다시 말해 액상에서의 원자가 더욱 자유로우므로 금속액상의 엔트로피는 금속결정에 비해 높다. 그림 2.4.1.1 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 결정 고상으로 전이해 안정화 하려는 경향을 보인다. 이러한 고/액간의 자유에너지 차

이가 결정화의 구동력이 된다. 액상에서 핵응집을 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.

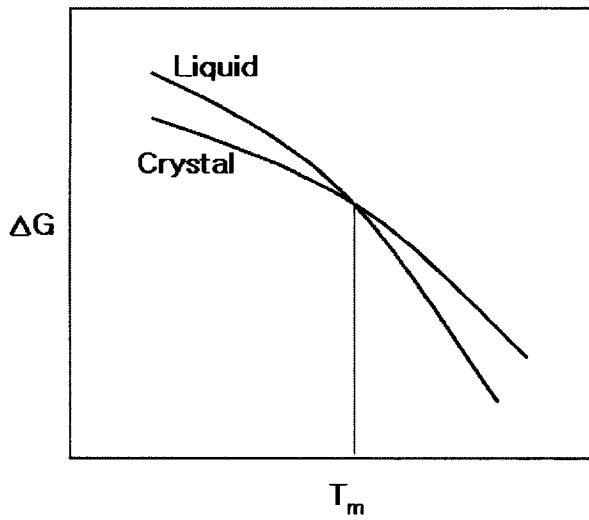


Fig.2.4.1.1. Hypothetic Gibbs free energies and corresponding crystal as a function of temperature

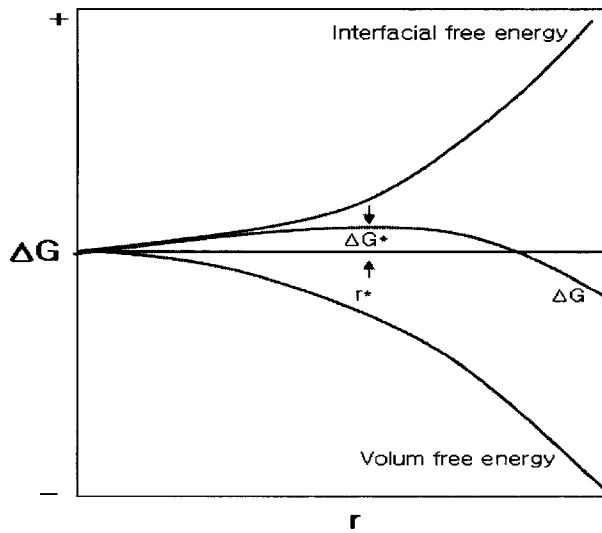


Fig.2.4.1.2. Gibbs free energy associated with the nucleation of a crystalline embryo as a function of its radius.

그림 2.4.1.2 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.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2} \right) \dots\dots\dots(3)$$

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^* 은 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. 합금 계에서 하나의 핵이 생성되게 되면 그에 따른 열방출로 인한 Recalescence(재열현상)로 인해 계의 냉각에 방해를 받게 된다. 이러한 현상에 영향을 받지 않기 위해서는 핵생성을 충분히 억제할 필요가 있다.

실제 생성되는 결정 nuclei의 수는 (5) 식과 같다.

$$\delta n = I_{V_1} \delta t \dots\dots\dots(5)$$

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

- 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 I 가 작아야 하며 충분한 냉각속도가 필요하다.

이때 I 는 (6) 식과 같다.

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

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

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

η : viscosity

σ : Liquid/Crystal interface tension

Tr : T/T_m

ΔTr : (T_m-T)/T_m

또한 열역학적 고찰에서와 같이 ΔH_m 이 작고 ΔS_m 은 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 존재하는 nuclei의 밀도를 줄이고 (seed의 밀도를 줄임) viscosity를 크게 하며 원자가 결정에 달라붙을 수 있는 site의 수를 줄여야만 한다.

2.4.4 Viscosity와 T_g 의 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.

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

2.4.5 High glass forming ability 인자

속도론적이나 열역학적인 고찰에 있어서 비정질 형성능에 영향을 주는 모든 인자를 정리하여 그림 2.4.5.1 에 나타내었다.

임계냉각속도(R_c), 고/액간 계면에너지(σ), viscosity(η), reduced glass transition temperature($T_{rg}=T_g/T_m$), 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.

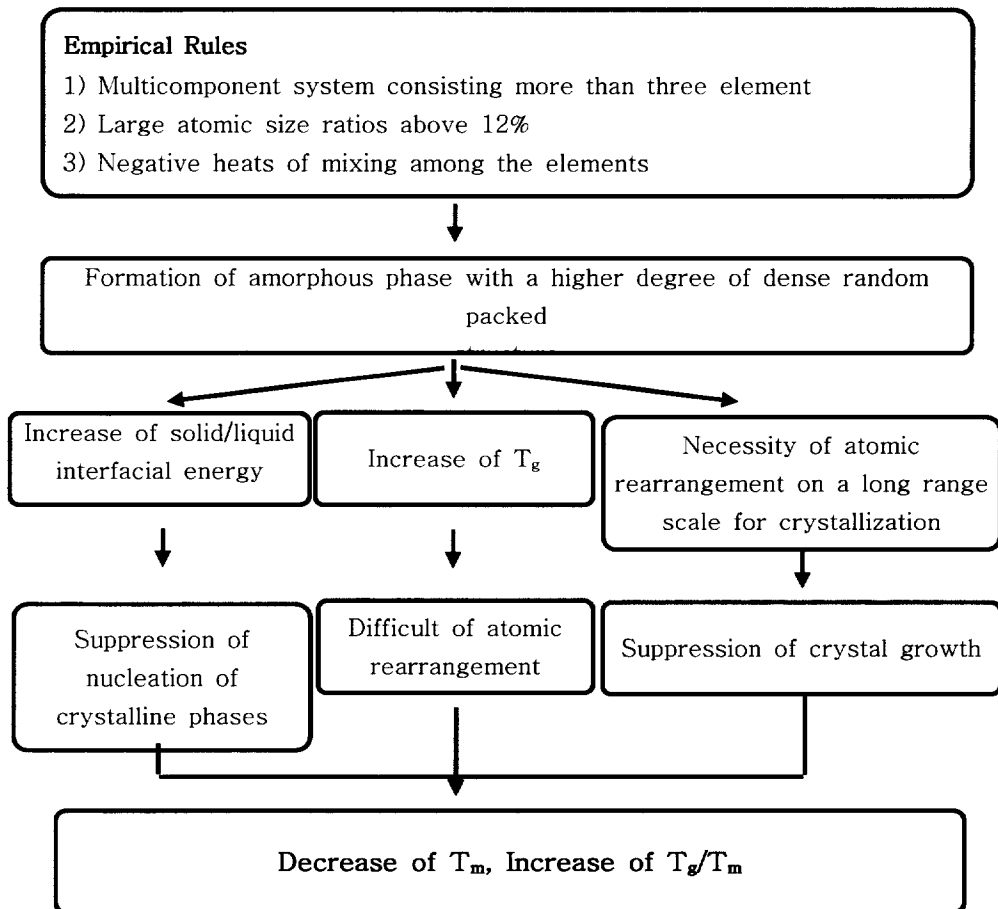


Fig.2.4.5.1. Mechanism for the stabilization of supercooled liquid and the high glass forming ability for the multicomponent alloys which satisfy the three empirical rules

2.5 기계적 성질

비정질금속은 결정에서 관찰되는 입계, 쌍정, 적층결합 등과 같은 결정 결함이 존재 하지 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 의탄성 효과가 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 저인성 특성과는 달리 높은 고인성 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 불균일 유동을(Inhomogeneous flow) 나타낸다. 균일유동은 비정질 내의 각각의 부피원자들이 변형에 분산분포되어 균일하게 변형을 일으키는 것이다. 비정질은 준안정상태이므로 구조완화에 의해 물리적 특성에 영향을 받게 된다. 불균일 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 불균일 유동이 발생한다.⁽³⁵⁾ 최근의 보고에 따르면 shear bands내에서 자유부피의 증가와 화학적인 단범위 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 불균일 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 진행하는

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 소성 변형량은 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 제어함으로써 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 최적화한 후, 첨가원소를 통해 합금을 다원화하여 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. 그림 3.1.1에 Fe 원자를 기준으로 하는, 첨가원소의 원자반경 차이와 혼합열의 관계를 나타내었다.

3.2 모합금 제조

본 실험을 위한 원소들은 Fe(99.9%), Mo(99.98%), Cr(99.9%), Co(99.9%), Ni(99.7%), C(99.9%), B(99.9%), P(99.9%), Si(99.999%), Y(99.9%) 의 순도를 가지는 원소들을 사용하였다. 대략적인 실험절차는 그림 3.2.1 에 나타내었다. 먼저 고순도 원소를 이용하여 원하는 조성을 진공분위기에서 고주파(Induction) 용해한 후, 이를 다시 고순도 Ar 분위기에서 아크용해(Arc melting) 하였다.

용해 시 불순물의 영향을 최소화하기 위해 스폰지 상의 Zr을 먼저 용해했고, 진공아크 챔버 내의 진공도는 10^{-2} Pa로 유지하여, 전류 값을 변화 시키며 합금을 제조하였다. 균일한 성분의 합금을 얻기 위해 시료를 4~5회 반전하였다. 시편을 장입할 때, 압연된 Fe를 Cu mold port의 최하단과 상단

에 각각 위치시켜 아크에 의한 손실을 최소화 하였다. 용해 전후의 중량변화를 0.2 % 이하로 제어하여 최대한 목표된 조성에 근접하도록 하였다. 그림 3.2.2와 3.2.3 에 진공 고주파 및 아크 용해로의 계략도를 도시하였다.

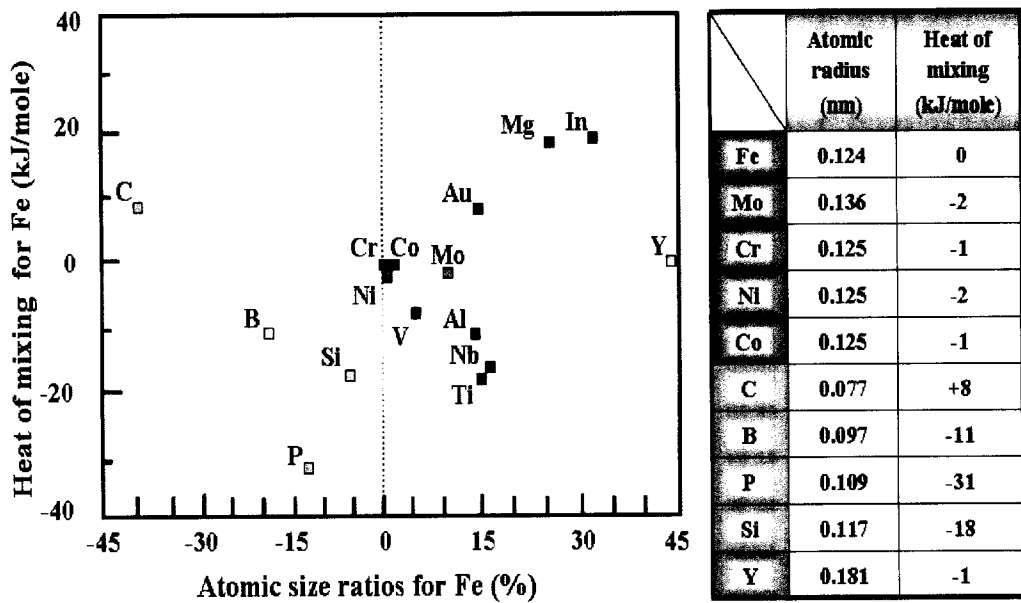


Fig. 3.1.1. Relationship of $|r - r_{Fe}| / r_{Fe}$ with mixing enthalpy for different elements

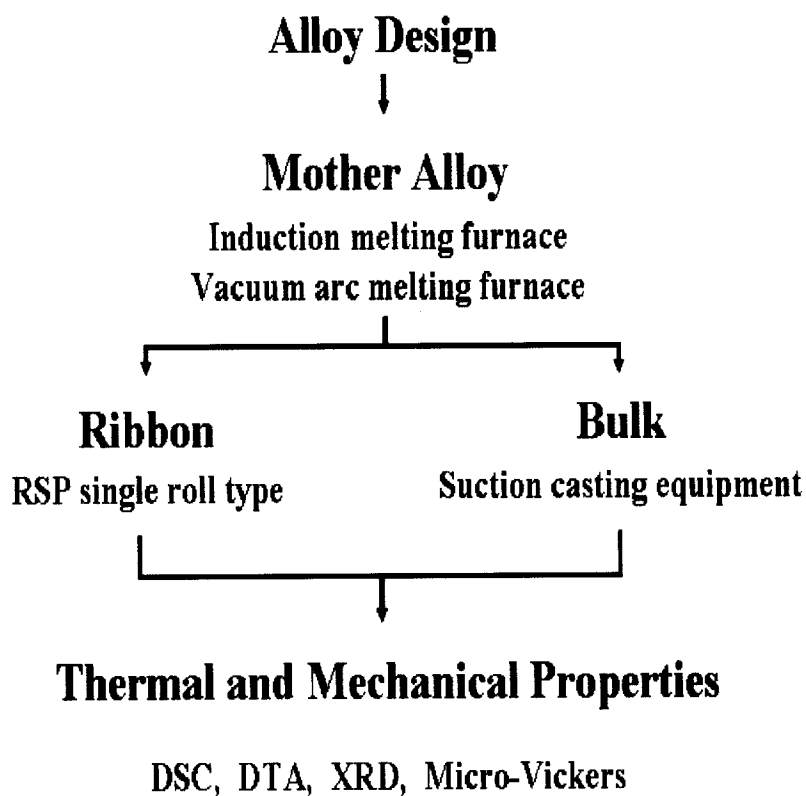


Fig. 3.2.1. Experimental Procedure

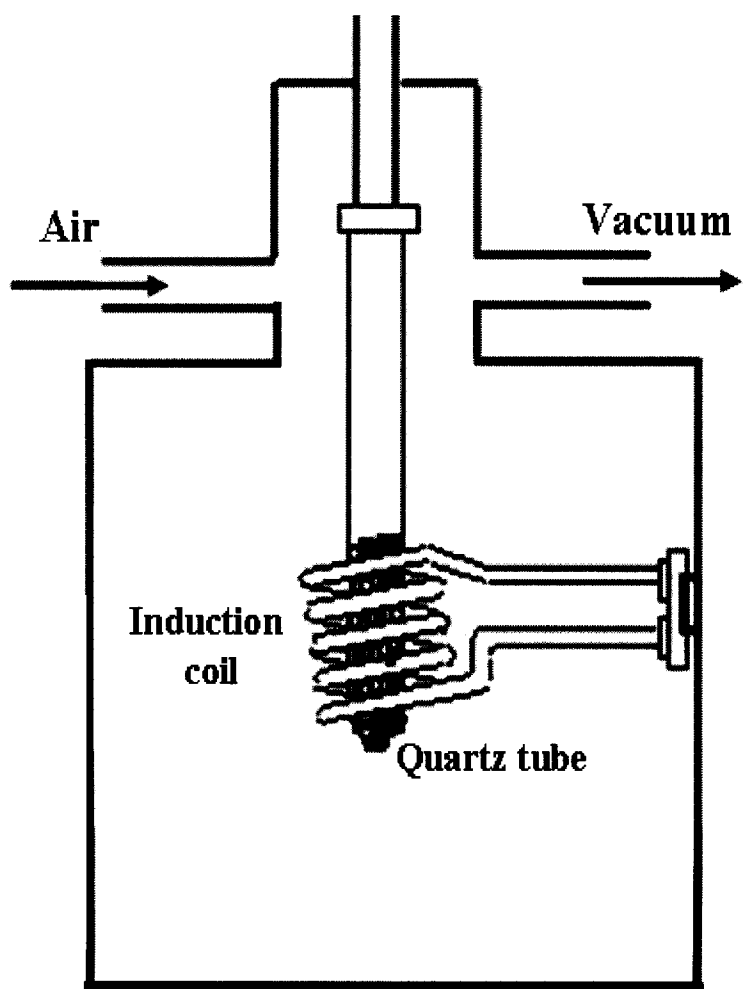


Fig. 3.2.2. Schematic diagram of the vacuum induction melting furnace

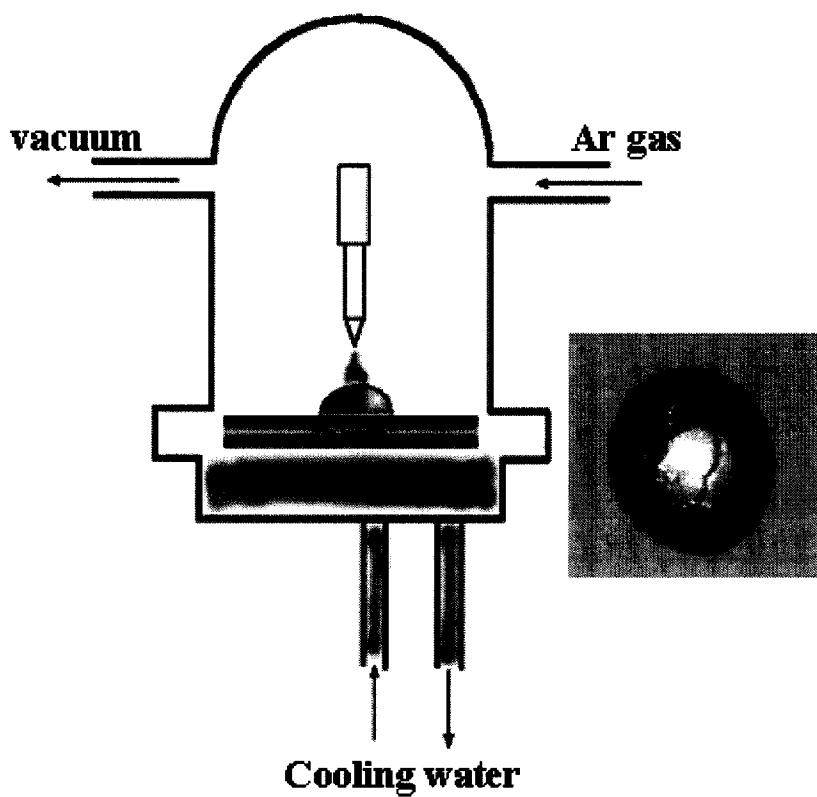


Fig. 3.2.3. Schematic diagram of vacuum arc melting furnace and button type specimen

3.3 급속 응고법을 이용한 리본 시편 제조

준비된 모합금을 적당한 크기로 분쇄한 후에 냉각속도가 비교적 빠른 ($10^4 \sim 10^6 \text{K/s}$) 단롤형 멜트 스피닝법을 이용하여 시편을 제조하였다.

적당한 크기로 분쇄한 모합금을 직경이 약 0.6~0.8 mm의 구멍을 가지는 투명 석영노즐에 장입한 후, 그림 3.3.1과 같은 급속응고장치를 이용하여 고주파 유도 용해한 후, 모합금의 용점보다 약 100℃ 정도 높은 온도에서 0.05 MPa의 아르곤 가스압으로 30 m/s의 선속도로 회전하는 직경 200 mm의 Cu 롤에 용탕을 분사하여 두께가 약 30 μm , 폭이 약 3 mm인 급속응고 리본을 제조하였다. 급속 응고법에서의 주요 공정변수로서는 가열온도, 분사압력, 노즐과 롤사이의 간격, 노즐 크기, 롤의 표면조건, 롤의 회전속도, 가열시간 등이 있다. 분사압력은 용탕이 롤의 표면에 고르게 분사될 수 있도록 예비 실험을 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 1.5mm 정도로 하였다. 가열온도는 합금의 증발과 표면산화를 고려하여 정하였으며 리본의 표면 상태를 고르게 하기 위해 롤을 깨끗하게 연마하였다.

3.4 벌크 시편의 제조

비교적 비정질 형성능이 우수한 조성의 합금을 suction casting 장비로 그림 3.4.1과 같은 직경이 5 mm인 실린더 형 Cu-mold에 아르곤 분위기에서 용해 후, 용탕을 suction 하여 봉상의 시료를 제조하였다. suction casting의 계략도를 그림 3.4.2 에 나타내었다.

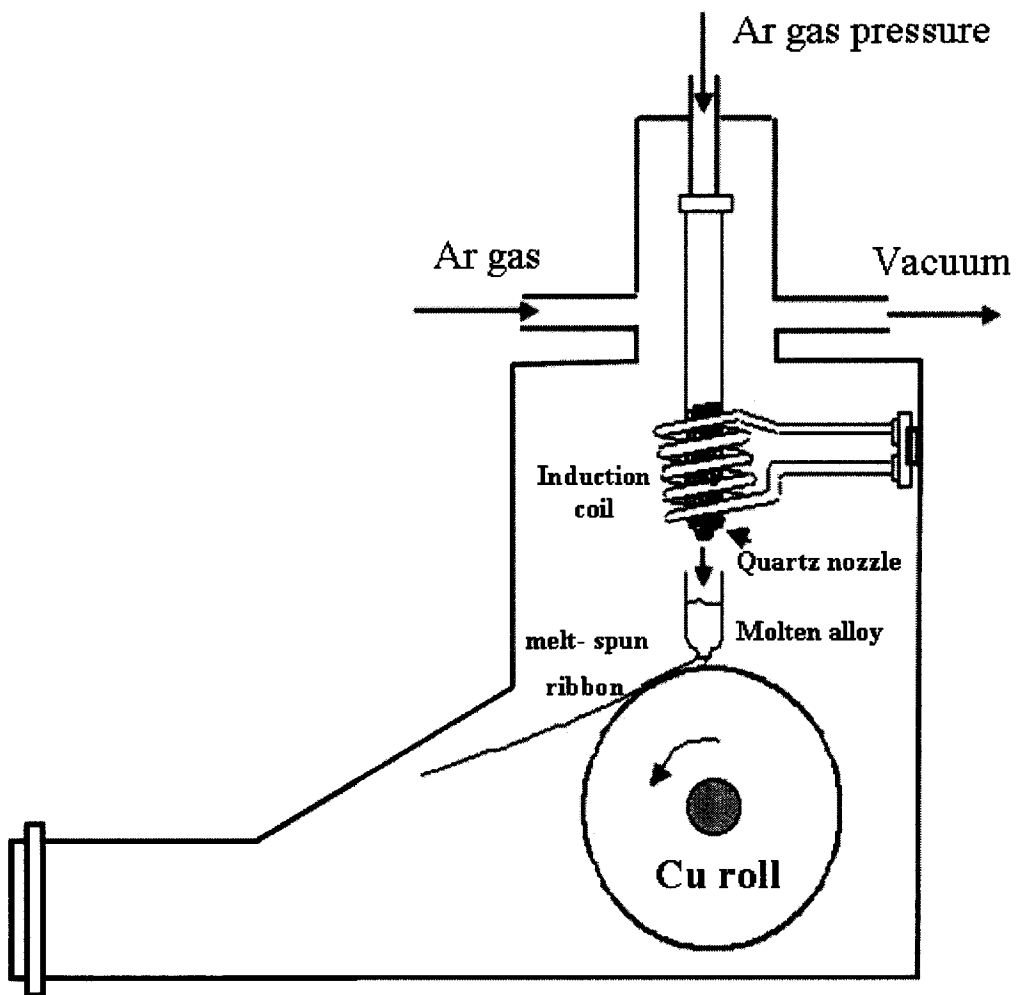


Fig. 3.3.1. Schematic diagram of rapid solidification processing (RSP)

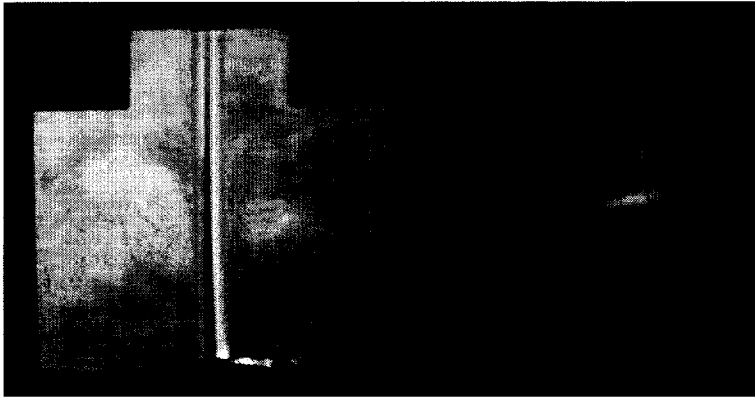


Fig. 3.4.1. The Cu mold of suction casting equipment.

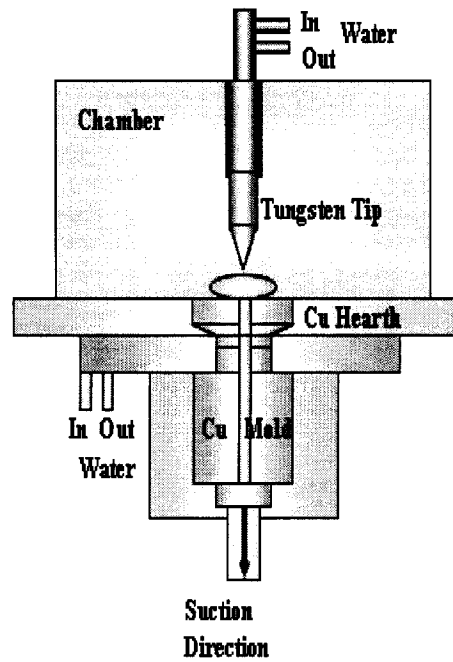
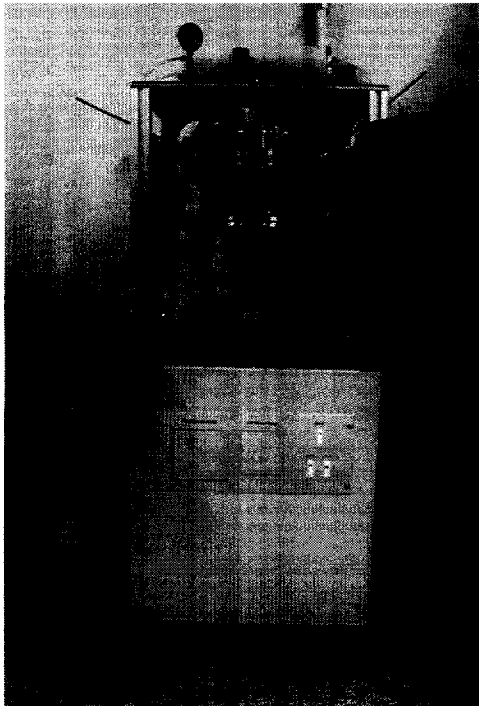


Fig. 3.4.2. Schematic diagram of suction cast equipment

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 연속주사의 방법으로 $20^\circ \sim 80^\circ$ 의 주사범위에서 $4^\circ/\text{min}$ 의 속도와 0.05 간격을 유지하였다.

3.5.2 광학현미경 관찰

모합금과 제조되어진 시편의 조직을 관찰하기 위하여, cold 마운팅을 거쳐 기계적으로 연마한 후에 에칭 액 (H_2O 93ml + HNO_3 5ml + HF 2ml) 으로 에칭하여 광학현미경을 사용하여 조직을 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 100℃ ~ 700℃의 온도범위에서 측정하였다. 리본형 시편은 열전달이 잘 되도록 잘게 자르고, 벌크 시편은 단면을 잘라 얇게 가공 후 각각의 시료를 약 10mg ~ 15mg 정도의 질량으로 평량하여 Cu-pan에 넣은 뒤, 동질의 덮개를 씌워 용기 속에 넣고 실험하였다. 기준시료로는 Al_2O_3 분말을 사용하였다. 시료는 질소가스 분위기 하에서 0.67 K/s의 일정한 승온 속도로 가열하였다. 비정질 재료의 결정화 온도는 열분석 실험의 승온 속도에 따라서 변하며, 열분석 peak 의 어느 위치를 기준으로 하느냐에 따라서도 달라지므로, 본 연구에서는 발열 반응이 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℃ ~ 1300℃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 도가니 안에 넣은 뒤 질소 분위기 하에서 0.33 K/s의 승온 속도로 T_l 과 T_s 를 각각 측정하였다.

3.7 기계적 특성 평가

3.7.1 미소 경도 시험

합금의 경도 값은 미소경도기(Matsuzawa Microhardness Tester, MXT-a7)를 이용하여 가공된 벌크시편을 500gf의 하중을 주면서, 유지시간을 20sec로 하여 측정하였다. 봉상 벌크시편은 단면의 내부에서 외부로 일정간격을 유지하며 경도 실험을 실시하였다. 모든 경도 값은 15번 이상 측정하여, 최고 값과 최소값을 제외한 나머지 경도 값을 산출 평균하였다.

4. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 우수한 비정질 형성능을 가진 Fe-based 비정질 합금을 개발하기 위해, 경험적 법칙을 (empirical rule) 기본으로 하여 atomic size, heat of mixing, deep eutectic point, atomic diffusion, viscosity, density 등을 고려하여 합금원소를 선택하였다. C, B 등과 같은 반금속 원소들은 Fe와 약 17%에서 넓은 공정영역이 존재하며, Fe에 대한 원자 반경비 (r/R)도 0.75 이하의 값을 가지므로, 비정질 형성능을 높이는데 효과적일 것이라 추정된다. 따라서 Fe-C 합금을 기본으로 Fe-Rich 부분에서 B, P, Si 등의 반금속 원소들을 첨가한 후, 그 공정조성을 중심으로 Cr, Mo, Co, Ni 등의 천이원소와 소량의 Y를 Fe와 치환 첨가하여 비정질 형성능의 변화를 관찰하였다. 이후의 본 연구에서 명기된 조성은 모두 원자%(at.%)로 표시한다.

4.1 비정질 형성능

비정질 형성능은 임계냉각속도 R_c 에 의하여 평가될 수 있지만 이를 이론적으로 체계화 하거나 직접 측정하기 어렵기 때문에 여러 가지 다른 인자를 통해 간접적으로 비정질 형성능을 평가한다. 대표적인 비정질 형성능을 평가하는 인자로 결정화온도 T_x , 와 유리천이온도 T_g 의 차로 나타나는 과냉각액상영역 $\Delta T_x(T_x - T_g)$, 융점에 대한 유리천이온도의 비인 환산 글래스 천이 온도 $T_g(T_g/T_m)$ 값이 있다. 본 연구에서는 이와 같은 인자를 통해 비정질 형성능을 평가하였다. 어느 정도의 예외는 존재하지만, 비정질형성능이 우수한 합금의 경우 T_g 값은 0.62 이상 ΔT_x 는 40K 이상으로 알려져 있다.

4.2 Fe-C-Si-B 계 합금

먼저 Fe의 양을 70%로 두고, B에 Si를 치환 첨가하여 실험을 진행하였다. 반금속(C, Si, B)을 30%로 조절한 것은 이 부근이 공정에 가깝다고 판단되었고, 합금설계 변수를 줄이기 위해서 C의 양을 3%로 고정하였다.

표 4.2.1 에 $Fe_{70}C_3Si_xB_{27-x}$ 계 비정질 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_m 및 T_{rg} 를 정리하여 보았다.

Table 4.2.1. Alloy compositions and characteris of $Fe_{70}C_3Si_xB_{27-x}$ system

(unit : K)

Composition	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$Fe_{70}C_3Si_3B_{24}$	765.1	789.6	24.5	1474.4	0.518
$Fe_{70}C_3Si_5B_{22}$	786.7	793.7	7	1464.7	0.537
$Fe_{70}C_3Si_8B_{19}$	759.3	789.9	30.6	1467.9	0.517
$Fe_{70}C_3Si_{10}B_{17}$	727.0	771.8	44.8	1436.2	0.506

이 합금 계에서는 B의 양을 줄이고, Si의 양을 늘여갈수록 ΔT_x 구간은 넓어지는 경향을 보이나, 이것은 T_g 온도의 하락에 따른 결과이다. T_{rg} 는 전반적으로 0.54 이하의 낮은 값을 나타내고 있기 때문에 비정질 벌크 합금의 제조 가능성은 희박하다고 판단된다. 그림 4.2.1은 $Fe_{70}C_3Si_xB_{27-x}$ 계 비정질 합금의 DSC곡선을 나타낸다. B량이 증가함에 따라 T_g 및 T_x 는 높아지고 있으나, 상대적으로 T_x 의 상승폭이 작기 때문에 ΔT_x 는 감소하고 있으며, $Fe_{70}C_3Si_{10}B_{17}$ 비정질 합금에서 최대치인 45K을 나타내고 있다. 그림 4.2.2는 $Fe_{70}C_3Si_xB_{27-x}$ 계 비정질 합금의 DTA곡선을 나타낸다. B량이 17%에서 24%로

증가함에 따라 합금의 용점은 상승하는 경향을 나타내고 있지만, 전반적으로 아주 높은 용점을 가지고 있기 때문에 비정질 벌크 합금의 제조는 어려울 것으로 생각된다.

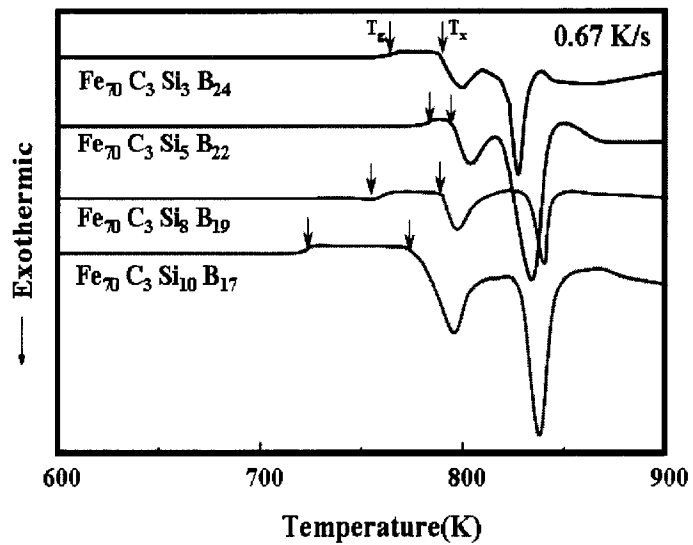


Fig 4.2.1 DSC Curves of $\text{Fe}_{70}\text{C}_3\text{Si}_x\text{B}_{27-x}$ system

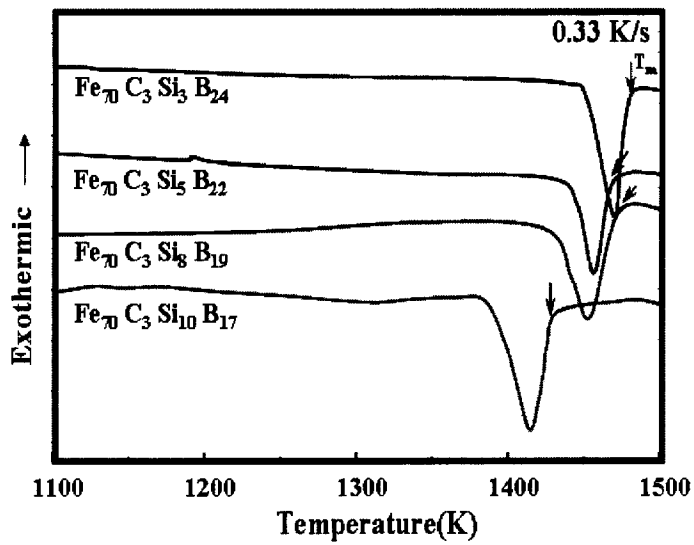


Fig 4.2.2. DTA Curves of $\text{Fe}_{70}\text{C}_3\text{Si}_x\text{B}_{27-x}$ system

상기 합금의 Fe를 Co로 일부 치환하여 $\text{Fe}_{70-x}\text{Co}_x\text{C}_3\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 계 비정질 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_m 및 T_{rg} 를 정리하여 표 4.2.2에 나타냈다.

Table 4.2.2. Alloy compositions and characteris of $\text{Fe}_{70-x}\text{Co}_x\text{C}_3\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ system

(unit : K)

Composition	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Fe}_{67}\text{Co}_3\text{C}_3\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$	754.0	790.9	36.9	1440.5	0.523
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_5\text{C}_3\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$	712.1	789.5	77.4	1431.3	0.497
$\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{C}_3\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$	729.1	779.5	50.4	1431.5	0.509
$\text{Fe}_{60}\text{Co}_{10}\text{C}_3\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$	754.6	802.0	47.4	1424.8	0.530

5%Co에서 ΔT_x 는 증대하여 77K의 높은 값을 나타내고 있지만, T_g 는 Co를 첨가하기 전보다 오히려 감소하고 있음을 알 수 있다. 대부분의 비정질 벌크 합금의 T_g 는 0.58 이상임을 생각해 보면 이 합금계에서 비정질 벌크 합금 제조는 극히 어려울 것으로 판단된다. 그림 4.2.3은 $\text{Fe}_{70-x}\text{Co}_x\text{C}_3\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 계 비정질 합금의 DSC곡선을 나타낸다. Co량이 증가함에 따라 비정질 합금의 T_g 는 저하하여 5%Co에서 최소치인 712 K를 나타낸 후, 다시 상승하고 있음을 알 수 있다. 그리고 이 합금계에서 결정화 과정은 2단계로 일어나고 있음을 알 수 있다. 그림 4.2.4는 $\text{Fe}_{70-x}\text{Co}_x\text{C}_3\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 계 비정질 합금의 DTA곡선을 나타낸다. Co량이 증가함에 따라 합금의 융점은 저하하는 경향을 나타내고 있으며, 이 조성의 합금계는 공정조성 부근의 합금이라는 것을 확인할 수 있다.

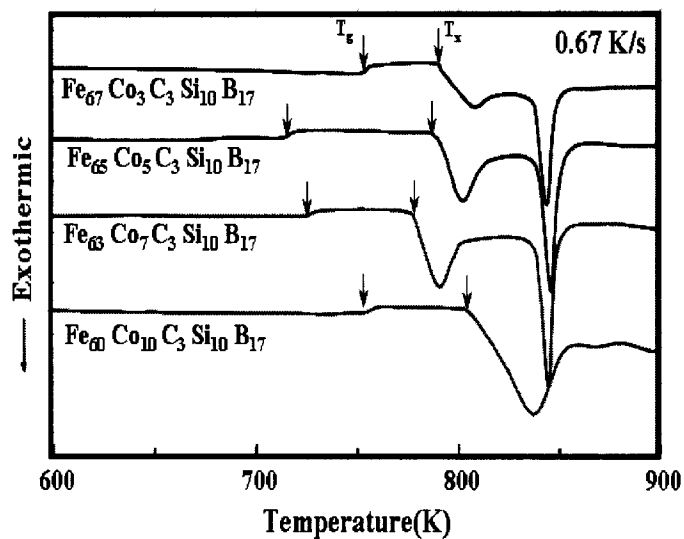


Fig 4.2.3. DSC Curves of $\text{Fe}_{70-x}\text{Co}_x\text{C}_3\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ system

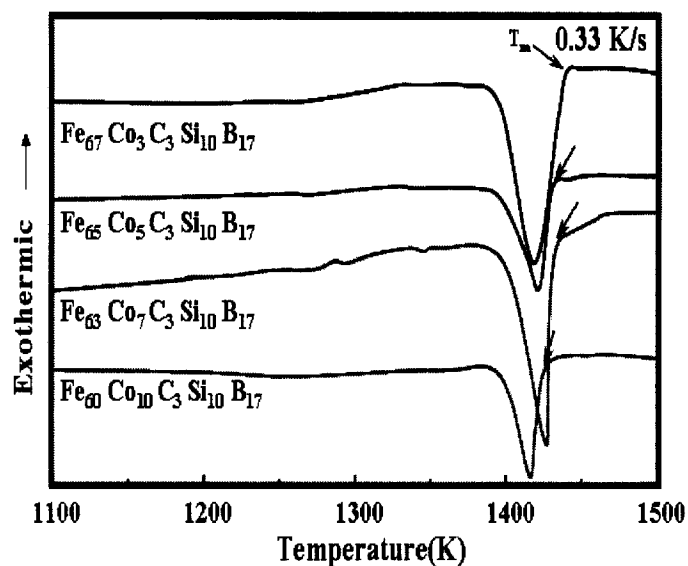


Fig 4.2.4. DTA Curves of $\text{Fe}_{70-x}\text{Co}_x\text{C}_3\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ system

4.3 Fe-Ni-C-Si-B-P 계 합금

Fe를 67~70%, Ni는 5%로 고정하고 반금속 중 C+Si+B를 13~20%로 조절했으며, 용접 강화를 목적으로 P를 10~12%로 첨가한 범위에서 실험을 행하였다. 반금속(C, Si, B, P)의 양이 25%에서 30%가 되도록 한 것은, 이 근처의 합금조성이 공정에 가깝다고 판단되기 때문이다. 표 4.3.1은 Fe-Ni-C-Si-B-P계 비정질 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_m 및 T_{rg} 를 정리하여 나타낸 것이다.

Table 4.3.1. Alloy compositions and characteristics of Fe-Ni-C-Si-B-P system

(unit : K)

Composition	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$Fe_{70}Ni_5C_3Si_5B_7P_{10}$	743.2	782.4	39.2	1302.8	0.570
$Fe_{67}Ni_5C_3Si_5B_{10}P_{10}$	737.5	775.2	37.7	1304.2	0.565
$Fe_{70}Ni_5C_3Si_5B_5P_{12}$	729.3	738.6	9.3	1301.8	0.560
$Fe_{67}Ni_5C_3Si_5B_8P_{12}$	738.7	771.1	32.4	1300.8	0.568

이전의 P가 첨가되지 않은 합금계와 비교해보면, P를 첨가했을 때 합금의 용점이 100K 이상 하락하였고, T_{rg} 또한 0.56에서 0.57 정도로 상당히 증가함을 알 수 있다. 특히 $Fe_{70}Ni_5C_3Si_5B_7P_{10}$ 비정질 합금의 ΔT_x 및 T_{rg} 는 각각 39K, 0.57로 매우 큰 값을 가지고 있다. 그림 4.3.1과 4.3.2에 Fe-Ni-C-Si-B-P계 비정질 합금의 DSC곡선과 DTA 곡선을 나타내었다. 이 합금계의 T_g 와 T_x 는 이전의 $Fe_{70}C_3Si_xB_{27-x}$ 계 합금에 비해 조금 낮은 경향을 보인다. 용점은 실험 조성에서 대부분 1300K 정도의 값을 나타내고 있다.

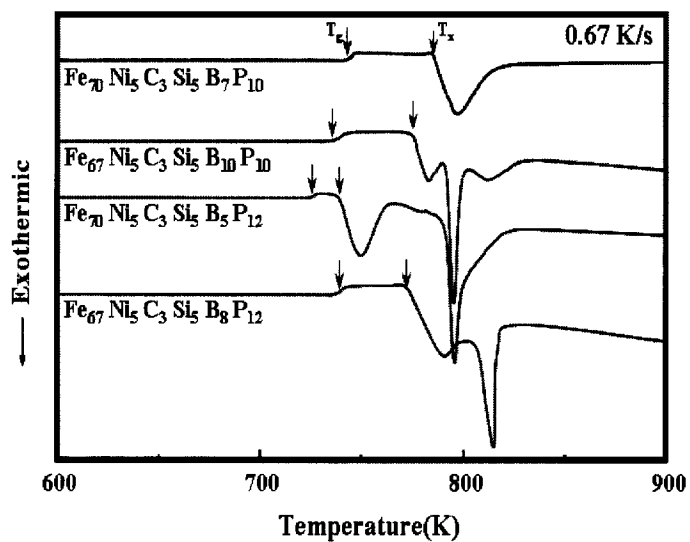


Fig 4.3.1. DSC Curves of Fe-Ni-C-Si-B-P system

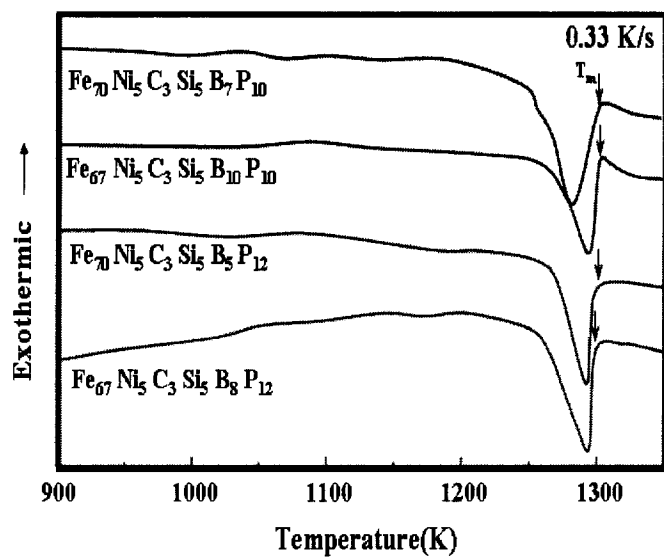


Fig 4.3.2. DTA Curves of Fe-Ni-C-Si-B-P system

상기합금에서 Ni, C, Si, P의 양을 고정하고, B의 양을 일부 변화시켜 Fe와 치환 첨가하였다. 표 4.3.2에 $\text{Fe}_{77-x}\text{Ni}_3\text{C}_3\text{Si}_5\text{B}_x\text{P}_{12}$ 비정질 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_m 및 T_{rg} 를 정리하여 나타내었다.

Table 4.3.2. Alloy compositions and characteris of $\text{Fe}_{77-x}\text{Ni}_3\text{C}_3\text{Si}_5\text{B}_x\text{P}_{12}$ system

(unit : K)

Composition	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Fe}_{72}\text{Ni}_3\text{C}_3\text{Si}_5\text{B}_5\text{P}_{12}$	717.5	735.5	18	1316.9	0.545
$\text{Fe}_{69}\text{Ni}_3\text{C}_3\text{Si}_5\text{B}_8\text{P}_{12}$	749.2	771.6	22.4	1315.4	0.570
$\text{Fe}_{67}\text{Ni}_3\text{C}_3\text{Si}_5\text{B}_{10}\text{P}_{12}$	755.6	785.3	29.7	1307.7	0.578

B의 양이 5%에서 10%로 증가함에 따라 T_g , T_x , ΔT_x 및 T_{rg} 는 증대하고 있으며, 합금의 용점은 저하하고 있음을 알 수 있다. 특히 $\text{Fe}_{67}\text{Ni}_3\text{C}_3\text{Si}_5\text{B}_{10}\text{P}_{12}$ 비정질 합금의 T_{rg} 는 0.578로, 일반적인 비정질 벌크 합금이 가지는 0.58에 매우 가까운 값이다. 이는 Fe계 비정질 벌크 합금이 제조되기 위한 조건에 접근해 있다고 판단할 수 있다. 그림 4.3.3은 $\text{Fe}_{77-x}\text{Ni}_3\text{C}_3\text{Si}_5\text{B}_x\text{P}_{12}$ 비정질 합금의 DSC곡선을 나타낸 것이다. B량이 5%에서 10%로 증가함에 따라 비정질 합금의 T_g 는 717 K에서 756 K로 급증하고 있으며, T_x 는 736 K에서 785 K로 상승하고 있음을 알 수 있다. 따라서 ΔT_x 도 18 K에서 39 K로 증가하고 있다. 반면에 그림 4.3.4의 DTA곡선을 보면, B량이 증가함에 따라 합금의 용점은 1317 K에서 1308 K로 조금 저하하고 있다. 결과적으로 T_{rg} 는 0.545에서 0.578로 높아진다.

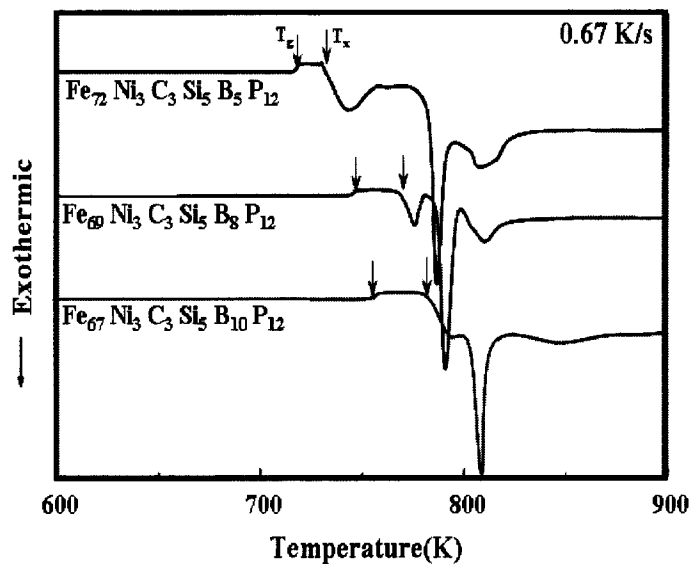


Fig 4.3.3. DSC Curves of $\text{Fe}_{77-x}\text{Ni}_3\text{C}_3\text{Si}_5\text{B}_x\text{P}_{12}$ system

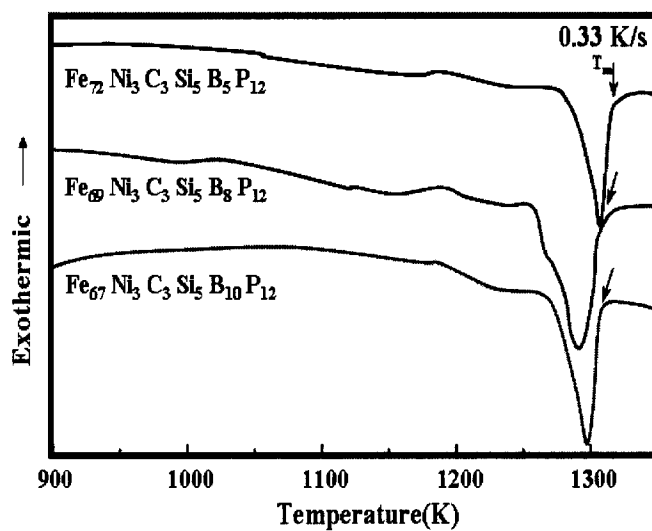


Fig 4.3.4. DTA Curves of $\text{Fe}_{77-x}\text{Ni}_3\text{C}_3\text{Si}_5\text{B}_x\text{P}_{12}$ system

4.4 Fe-(Ni)-Cr-C-P-(Si) 계 합금

Cr은 Fe와 전을고용체이며, 반금속 C와 P의 고용을 향상시키기 위해 그 양을 10~16% 로 조절하여 첨가하였다. C는 Fe-4.6C wt.% 모 합금을 사용함에 따라, 원활한 합금설계와 공정변수를 줄이기 위해 6%로 고정하였으며, P는 Fe-P 평형 상태도에서 16.9%가 가장 낮은 공정점임을 참고하여 16% 첨가하였다.

표 4.4.1에 $Fe_{(68-X)}Cr_{(10+X)}C_6P_{16}$ 계 비정질 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_m 및 T_{rg} 를 정리하였다.

Table 4.4.1. Alloy compositions and characteristics of $Fe_{(68-X)}Cr_{(10+X)}C_6P_{16}$ system

(unit : K)

Composition	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$Fe_{68}Cr_{10}C_6P_{16}$	762.3	806.5	44.2	1281.2	0.594
$Fe_{66}Cr_{12}C_6P_{16}$	768.7	807.9	39.2	1277.9	0.601
$Fe_{64}Cr_{14}C_6P_{16}$	786.5	813.6	27.1	1298.3	0.605
$Fe_{62}Cr_{16}C_6P_{16}$	793.3	823.6	30.3	1311.1	0.605

이 합금 계에서 T_{rg} 는 대체적으로 0.594에서 0.613 정도의 높은 값을 나타내고 있으며, Cr의 첨가량이 증가함에 따라 T_{rg} 값도 0.594에서 14%Cr합금의 0.613으로 증대한 후 감소하고 있다. 반면에 ΔT_x 는 Cr양이 10%에서 16%로 증가함에 따라 44K에서 30K로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이 합

금계는 0.59 이상의 높은 T_g 값을 나타내고 있으므로, 비정질 벌크 합금의 제조 가능성이 높다고 판단된다. 그림 4.4.1은 $Fe_{(68-X)}Cr_{(10+X)}C_6P_{16}$ 계 비정질 합금의 DSC곡선을 나타낸다. Cr의 함량이 늘어날수록 T_g 및 T_x 는 높아지고 있지만, T_g 값의 상승에 비해 상대적으로 T_x 의 상승이 적으므로 ΔT_x 의 값은 전반적으로 감소하고 있다. $Fe_{80}Cr_{10}C_6P_{16}$ 합금에서 ΔT_x 는 가장 높은 값인 44K을 나타내고 있다. 그림 4.4.2는 $Fe_{(68-X)}Cr_{(10+X)}C_6P_{16}$ 계 비정질 합금의 DTA곡선을 나타낸다. Cr의 양이 증가할수록 용점이 상승하는 경향을 보이고 있지만, 12%일 때 용점이 가장 낮으므로 공정조성에 제일 근접한 것으로 추정된다. 이 합금은 전반적으로 용점이 낮고, T_g 값이 높으므로 비정질 벌크합금의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

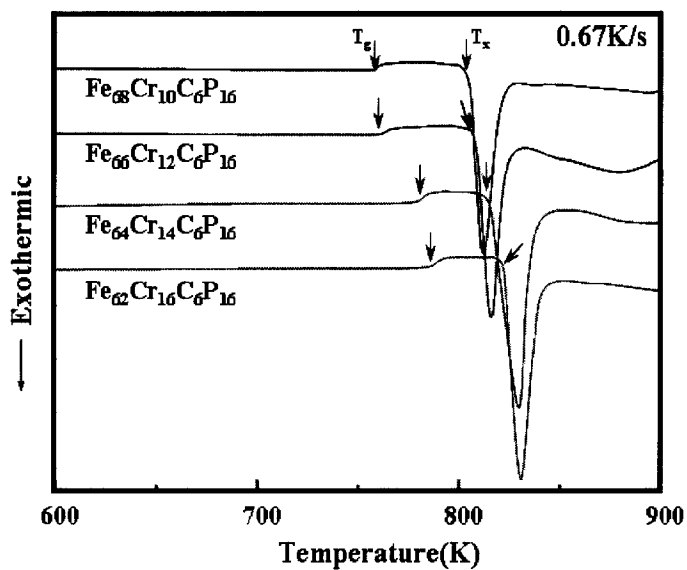


Fig 4.4.1. DSC curves of $\text{Fe}_{(68-X)}\text{Cr}_{(10+X)}\text{C}_6\text{P}_{16}$ system

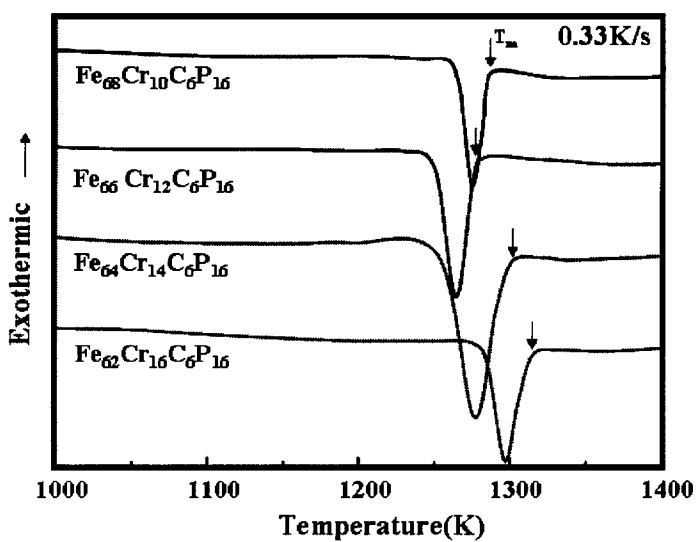


Fig 4.4.2. DTA curves of $\text{Fe}_{(68-X)}\text{Cr}_{(10+X)}\text{C}_6\text{P}_{16}$ system

표 4.4.1의 실험 데이터를 기초하여 표 4.4.2 에서는 P의 함량을 14~20% 까지 변화시켜 $\text{Fe}_{(70-X)}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{(14+X)}$ 비정질 합금을 제조하여 각 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_m 및 T_{rg} 를 정리하여 나타내었다.

Table 4.4.2. Alloy compositions and characteristics of $\text{Fe}_{(70-X)}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{(14+X)}$ system

(unit : K)

Composition	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{14}$	754.7	782.9	28.2	1280.3	0.589
$\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$	762.3	806.5	44.2	1281.2	0.594
$\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{18}$	772.7	789.4	16.7	1287.9	0.599
$\text{Fe}_{64}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{20}$	751.4	783.1	31.7	1290.3	0.582

전체적으로 T_{rg} 값은 0.58~0.60 정도를 나타내며, P의 양이 증가함에 따라 T_{rg} 도 증대하여 18%P 합금에서 최대치인 0.599를 나타낸 후 20%P 합금에서는 0.582로 감소하고 있다. 반면에 ΔT_x 는 16%P 합금에서 최대치인 44K을 나타낸 후 감소하고 있다. 따라서 이 합금 계에서 $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$ 합금이 가장 우수한 비정질 형성능을 가질 것으로 추정된다. 그림 4.4.3의 DSC 곡선으로부터 알 수 있듯이 P가 14%에서 18%로 증가함에 따라 T_g 는 소폭 상승하지만 20%P의 경우는 오히려 저하하며, T_x 는 16%P에서 최대치인 807K을 나타낸 후 P의 양이 증가함에 따라 783K으로 저하하고 있다. 그림 4.4.4는 $\text{Fe}_{(70-X)}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{(14+X)}$ 합금의 DTA곡선을 나타낸 것이다. P의 양이 14%에서 20%로 증가함에 따라 T_m 은 1280K에서 1290K로 조금 상승함을 알 수 있다.

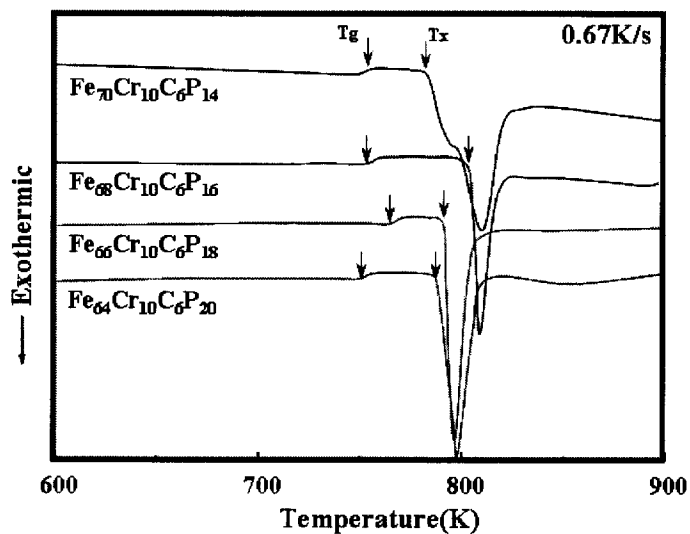


Fig 4.4.3. DSC curves of $\text{Fe}_{(70-X)}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{(14+X)}$ system

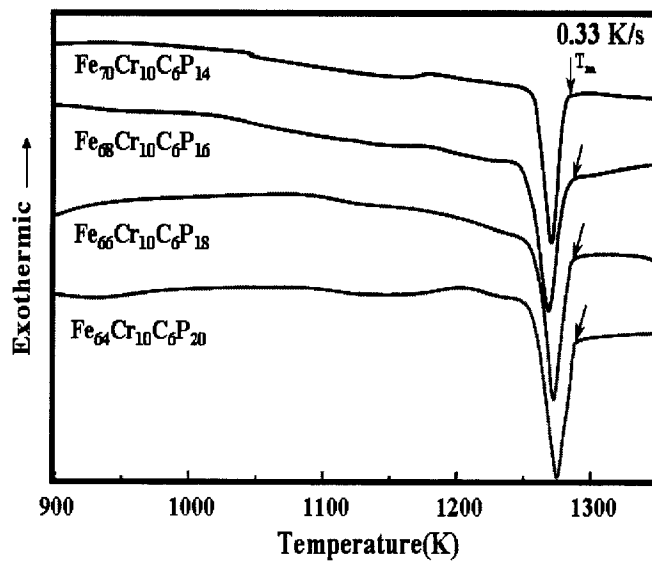


Fig 4.4.4. DTA curves of $\text{Fe}_{(70-X)}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{(14+X)}$ system

표 4.4.2에서 기준이 되는 $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$ 합금에서 Fe를 Ni로 일부 치환하여 $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Ni}_x\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$ 계 비정질합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_m 및 T_{rg} 를 정리하여 표 4.4.3에 나타내었다.

Table. 4.4.3. Alloy compositions and characteristics of $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Ni}_x\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$ system

(unit : K)

Composition	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Fe}_{66}\text{Ni}_2\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$	757.3	788.4	31.1	1282.5	0.590
$\text{Fe}_{64}\text{Ni}_4\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$	761.4	785.4	14	1277.9	0.595
$\text{Fe}_{62}\text{Ni}_6\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$	744.4	781.7	37.3	1261.1	0.590
$\text{Fe}_{60}\text{Ni}_8\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$	744.5	781.3	36.8	1254.7	0.593
$\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$	742.1	777.3	35.2	1257.3	0.590

Ni의 양이 2%에서 10%로 증가함에 따라 T_{rg} 는 약 0.590 정도의 일정한 값을 나타내고 있지만, ΔT_x 는 4%Ni합금에서 최소치인 14K을 나타낸 후 6%Ni 합금에서는 30K로 증대하고 있다. 그림 4.4.5는 $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Ni}_x\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$ 계 합금의 DSC 곡선을 나타낸 것으로 Ni의 함유량이 증가함에 따라 T_g 와 T_x 는 점차적으로 저하하는 경향을 나타낸다. 그림 4.4.6은 $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Ni}_x\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$ 계의 DTA 곡선으로 Ni의 함유량이 2%에서 10%로 증가함에 따라 T_m 은 1283K에서 1255K로 일정하게 저하하고 있다. 그러나 T_g 와 T_x 역시 같이 낮아지고 있으므로, Ni의 첨가에 따른 비정질 형성능 향상은 기대하기 어렵다고 생각된다.

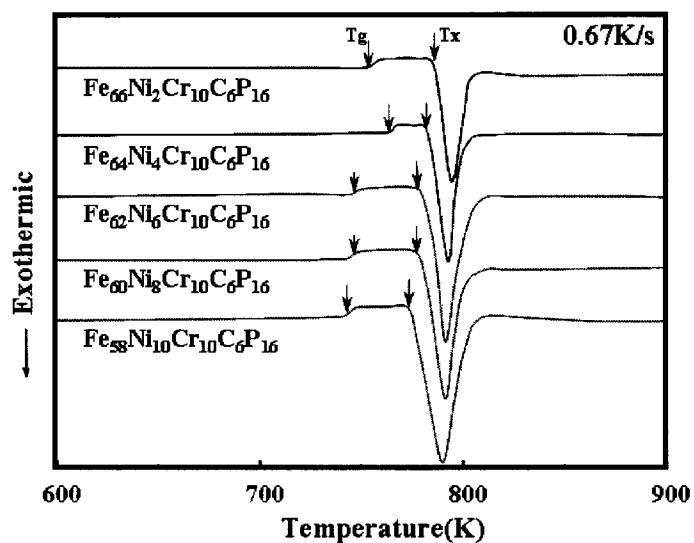


Fig 4.4.5. DSC curves of $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Ni}_x\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$

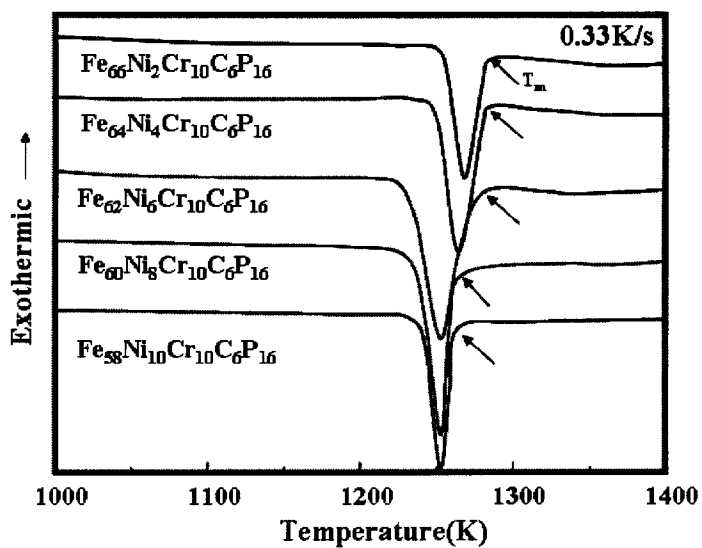


Fig 4.4.6. DTA curves of $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Ni}_x\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$

표 4.4.4는 $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}$ 합금에서 Fe를 Si로 일부 치환하여 나타내었다. $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}\text{Si}_x$ 계에서 Si양이 2%에서 8%로 증가함에 따라 T_{rg} 는 0.59에서 0.60까지 증가하고 있으며, ΔT_x 또한 22K에서 42K로 증가하고 있다. 따라서 Si의 첨가는 이 합금계의 비정질 형성능을 크게 향상시키는 역할을 하고 있다고 판단된다.

Table. 4.4.4. Alloy compositions and characteristics of $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}\text{Si}_x$ system

(unit : K)

Composition	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}\text{Si}_2$	773.6	796.0	22.4	1309.6	0.590
$\text{Fe}_{64}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}\text{Si}_4$	786.9	824.2	37.3	1323.2	0.594
$\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}\text{Si}_6$	795.1	835.6	40.5	1333.5	0.596
$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}\text{Si}_8$	800.4	842.1	41.7	1333.4	0.600

그림 4.4.7은 $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}\text{Si}_x$ 계의 DSC곡선을 나타낸다. Si의 양이 증가함에 따라 T_g 와 T_x 는 점차적으로 증가하고 있으며, T_g 의 상승에 비해 T_x 의 상승이 더욱 크기 때문에 ΔT_x 역시 점차적으로 증대되고 있다. $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}\text{Si}_8$ 합금에서 42K의 가장 높은 값을 가진다. 그림 4.4.8은 이 합금계의 DTA곡선을 나타낸 것이다. Si첨가에 의해서 전체적으로 T_m 은 상승하고 있지만, T_g 의 상승에 비해 T_m 의 상승 정도가 적기 때문에 T_{rg} 값은 증대하고 있다.

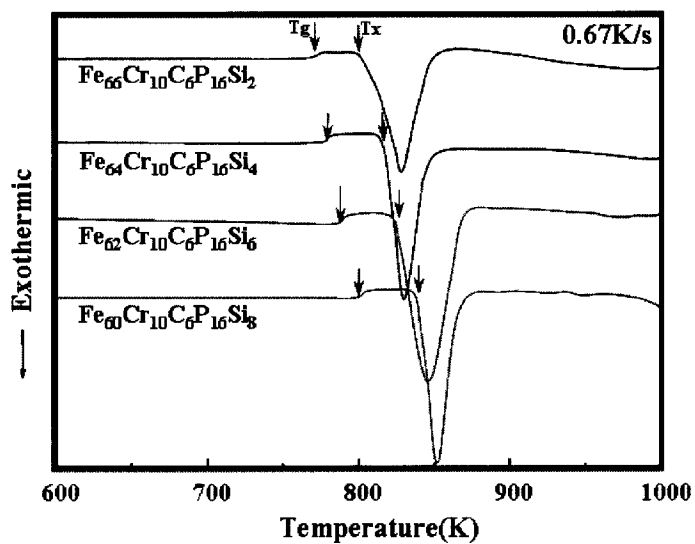


Fig 4.4.7. DSC curves of $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}\text{Si}_x$

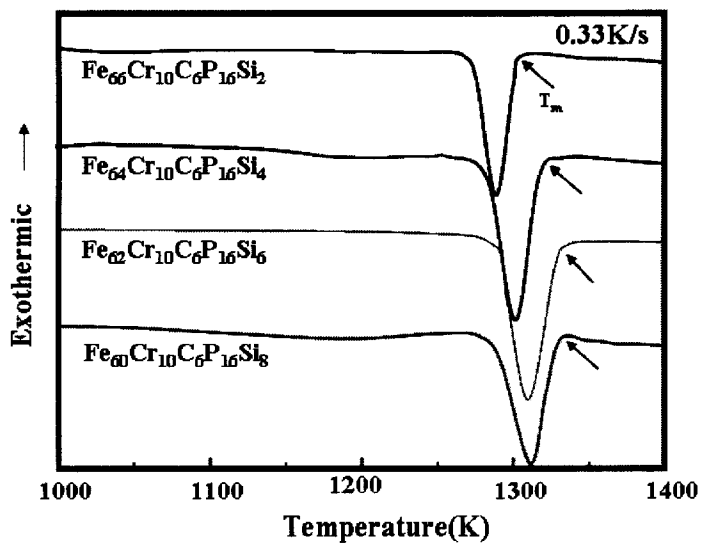


Fig 4.4.8. DTA curves of $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{P}_{16}\text{Si}_x$

4.5 Fe-Mo-Cr-B-Si 계 합금

표 4.5.1은 $\text{Fe}_{(65-x)}\text{Mo}_4\text{Cr}_xB_{(17-x)}\text{Si}_{(10-x)}$ 계 비정질 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_m 및 T_{rg} 를 정리하여 나타낸 것이다.

Table 4.5.1. Alloy compositions and characteristics of Fe-Mo-Cr-B-Si system

(unit : K)

Composition	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Fe}_{68}\text{Mo}_4\text{B}_{17}\text{Si}_{11}$	780.4	847	66.6	1380	0.565
$\text{Fe}_{66}\text{Mo}_4\text{B}_{20}\text{Si}_{10}$	775.3	840	64.7	1379	0.562
$\text{Fe}_{67}\text{Mo}_4\text{Cr}_4\text{B}_{17}\text{Si}_8$	857	893	36	1433	0.598

이 합금계에서 T_{rg} 는 0.56 이상을 나타내고 있다. 4원계 Fe-Mo-B-Si 합금의 경우 ΔT_x 는 64K 이상의 값을 보였지만 T_{rg} 는 0.56 정도로 전반적으로 낮게 형성되었다. Mo를 4%로 고정하고 B의 양을 미량 변화시켜 첨가하였지만 눈에 띄는 변화는 관찰되지 않았다. Fe-Mo-B-Si 4원계 합금에서 Fe를 소량의 Cr로 치환한 경우 T_g 와 T_x 가 급격히 상승하였지만, T_g 의 상승이 T_x 의 상승폭보다 크기 때문에 ΔT_x 가 낮아지고 있다. T_m 의 경우 대부분의 비정질 벌크가 1373K 정도인 것을 고려해 볼 때, 그 보다 높은 온도인 1433K를 나타내고 있지만, 상대적으로 T_g 가 높은 857K를 나타내고 있기 때문에 T_{rg} 는 0.60에 가까운 0.598을 나타내었다. 따라서 이 합금은 T_m 이 다소 높은 경향이 있지만 T_g 가 0.60에 근접해 있으므로 벌크 비정질합금의 제조 가능

성이 높다고 생각된다. 그림 4.5.1에 Fe-Mo-Cr-B-Si계 비정질 합금의 DSC 곡선을 나타내었다. 4원계 비정질 합금 Fe-Mo-B-Si의 경우 ΔT_x 는 67K 정도로 비교적 넓은 과냉각 액체영역이 관찰되었다. 그러나 T_{rg} 는 0.565로 비교적 작은 값을 가지고 있다. 반면에 Fe를 4%Cr으로 치환한 5원계 비정질 합금 Fe-Mo-Cr-B-Si의 경우 상대적으로 높은 온도에서 결정화함을 알 수 있다. 그리고 T_g 의 상승폭에 비해 T_x 의 상승폭이 크지 않으므로, 과냉각 액체 영역은 좁게 나타남을 알 수 있다. 그러나 T_{rg} 의 경우는, Fe보다 원자반경비가 큰 Mo와 Cr이 backborn structure를 용이하게 하고, 그 사이에 반금속인 B와 Si가 고용되어 조밀 충전 구조를 형성하여, 그 결과 점성이 커져 오히려 증가했을 것으로 생각된다. 그림 4.5.2는 Fe-Mo-B-Si계 비정질 합금의 DTA곡선을 나타낸 것이다. 4원계 비정질합금 Fe-Mo-B-Si는 공정에 가까운 조성임을 알 수 있고, T_m 이 1380K의 비교적 낮은 온도를 나타내고 있다. 반면에 5원계 합금인 Fe-Mo-Cr-B-Si의 경우 T_m 이 1433K로 매우 높은 온도임을 알 수 있다.

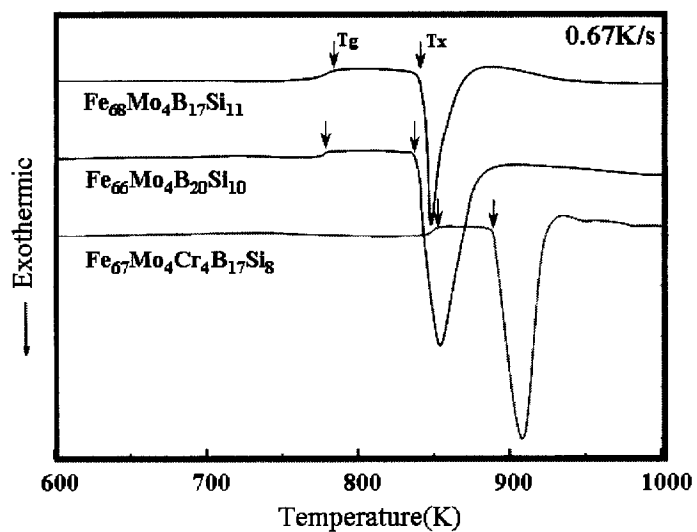


Fig 4.5.1. DSC curves of Fe-Mo-Cr-B-Si system

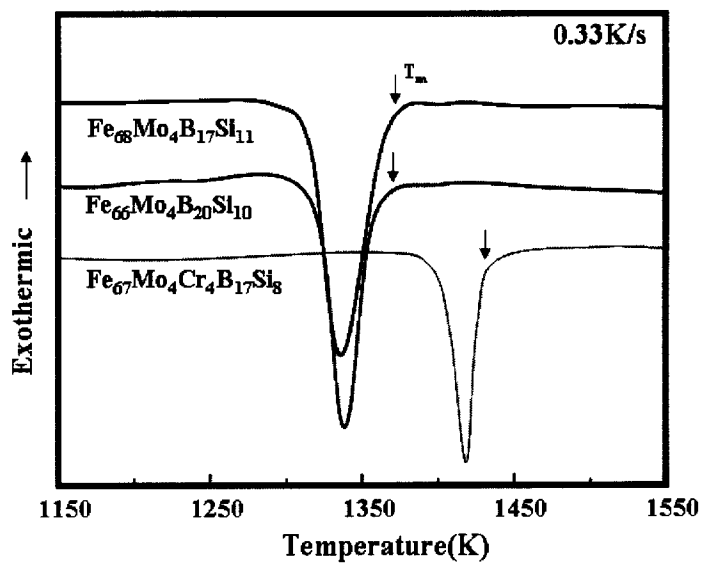


Fig 4.5.2. DTA curves of Fe-Mo-Cr-B-Si system

4.6 Fe-Mo-Cr-C-B-Y 계 합금

비정질 상을 얻기 위해서는 기지 원소와의 원자 반경비가 커야한다는 경험법칙에 근거하여, Fe의 원자반경을 기준으로 Mo는 Fe보다 크고, C와 B 등의 반금속 원소들은 Fe와의 원자반경 비(r/R)가 0.75이하의 값을 가진다. 또한 이 반금속 원소들은 약 17%부근에서 넓은 공정영역이 존재하므로 이들 원소의 첨가는 비정질 형성능을 높이는데 효과적일 것이라 추정된다. 따라서 Fe-C, Mo-C, Fe-Mo의 상태를 고려하여, Mo의 함량을 15%로 고정하고 Fe와 C를 서로 치환하여 표 4.6.1 에 $\text{Fe}_{(85-x)}\text{Mo}_{15}\text{C}_x$ 계 비정질 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_m 및 T_{rg} 를 정리하여 나타내었다.

Table 4.6.1. Alloy compositions and characteristics of $\text{Fe}_{(85-x)}\text{Mo}_{15}\text{C}_x$ system

(Unit: K)

Composition	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Fe}_{83}\text{Mo}_{15}\text{C}_2$	—	—	—	—	—
$\text{Fe}_{78}\text{Mo}_{15}\text{C}_7$	—	—	—	—	—
$\text{Fe}_{73}\text{Mo}_{15}\text{C}_{12}$	—	860	—	1398	—
$\text{Fe}_{68}\text{Mo}_{15}\text{C}_{17}$	—	868	—	1420	—

그림 4.6.1은 $\text{Fe}_{(85-x)}\text{Mo}_{15}\text{C}_x$ 계 비정질 합금의 DSC 곡선을 나타내었다. 2%, 7% C를 첨가한 합금에서는 어떠한 발열이나 흡열피크도 발견하지 못하였고, 12%, 17% C를 첨가한 합금에서 결정화 현상을 나타내는 발열 피크가 발견되었다. T_x 는 각각 860K와 868K로 C의 함량이 12~17%로 증가함에

따라 소폭 상승하였다. 그림 4.6.2는 $\text{Fe}_{(85-x)}\text{Mo}_{15}\text{C}_x$ 계 합금의 DTA 곡선을 나타낸다. 전체적으로 1390K 이상의 매우 높은 융점을 나타내었고, C의 함량이 12%에서 1398K, 17%에서 1420K을 나타내므로 C의 첨가량이 12~17%일 때, 이 합금조성은 공정에 가까워짐을 알 수 있다.

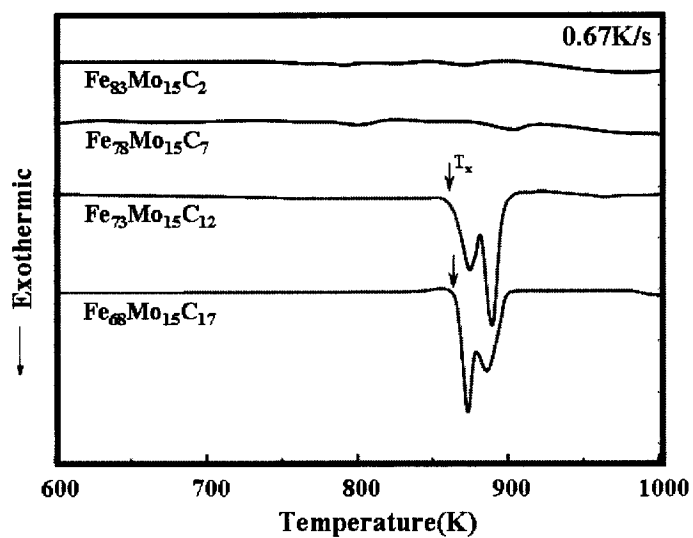


Fig 4.6.1. DSC curves of $\text{Fe}_{(85-x)}\text{Mo}_{15}\text{C}_x$ system

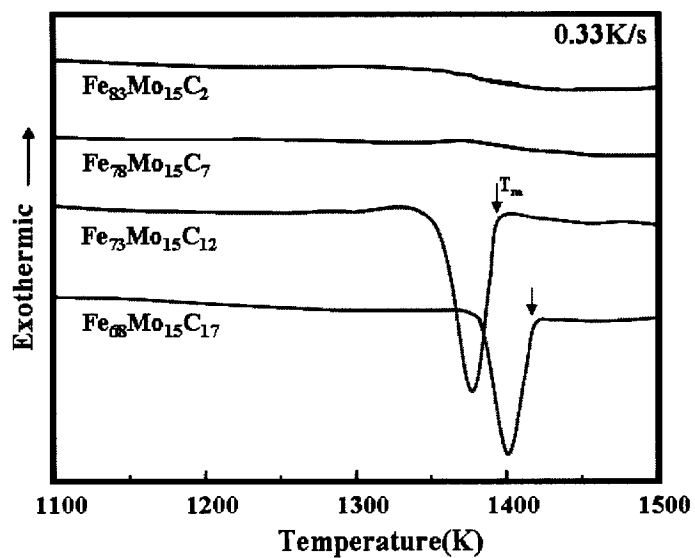


Fig 4.6.2. DTA curves of $\text{Fe}_{(85-x)}\text{Mo}_{15}\text{C}_x$ system

Mo, Fe와 같은 천이금속 원소에 대한 B의 혼합열은 $-(1\sim 19)\text{KJ/mol}$ 의 범위를 가지며, B의 원자반경은 0.082nm 로 작으므로 B는 Fe에 고용되어 원자 확산을 막고, 비정질 형성능을 높일 수 있을 것으로 판단된다. 이에 Fe계에서 비정질 형성에 유리하다고 알려진 반금속 조성 $22\sim 23\%$ 를 고려하여 C와 B를 서로 치환 첨가하였다. 표 4.6.2에 $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}(\text{C}_x\text{B}_y)_{22}$ 계 비정질 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_m 및 T_{rg} 를 정리하여 나타내었다.

Table 4.6.2. Alloy compositions and characteristics of $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}(\text{C}_x\text{B}_y)_{22}$ system

(Unit: K)

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

B의 양이 20%에서 10%로 줄어들고, C의 양이 그에 비례해 늘어날수록 ΔT_x 의 양은 47~75로 증가하는 경향을 보였으나, B가 5%일 때 오히려 40K로 감소하였다. 이는 T_g 의 상승폭이 T_x 상승폭보다 갑자기 늘어난 것 때문이며, 이에 따라 꾸준히 증가하던 T_g 의 값이 B 5%에서 0.604로 매우 크게 나타났다. $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5$ 계 비정질 합금은 4원계에서 0.6이상의 T_{rg} 를 나타내므로 비정질 벌크 제조 가능성이 매우 높다고 판단된다. 그림 4.6.3은 $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}(\text{C}_x\text{B}_y)_{22}$ 계 비정질 합금의 DSC 곡선으로, 모든 조성에서 유리전이 현상과 단일 peak에 의한 결정화 현상이 관찰되었다. C의 함량이 증가할수

록 T_g 와 T_x 는 증가하는 경향을 나타내었고, B이 10% 첨가되었을 때 ΔT_x 는 75K로 최고를 나타내었다.. 그림 4.6.4는 $Fe_{63}Mo_{15}(C_xB_y)_{22}$ 계 비정질 합금의 DTA곡선을 나타낸다. C의 첨가량이 12%이상에서 2중 peak가 관찰되었다. 이는 공정조성에서 벗어나고 있음을 뜻하고 있으나 Mg-based 벌크 비정질 합금 등의 다른 합금 계에서도 이러한 현상이 종종 보고되어 진다.⁽⁴³⁾ 이것은 두 가지의 비정질상이 동시에 존재하기 때문이라고 추정된다. 이 합금 계의 용점은 대체로 1400K 정도였다.

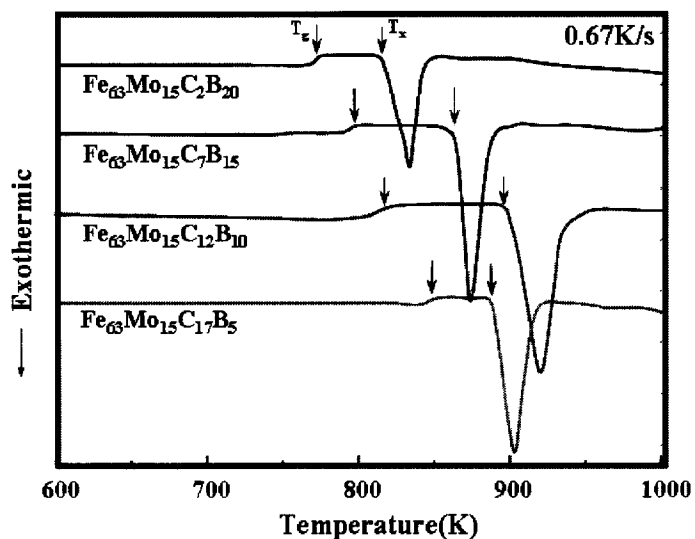


Fig 4.6.3. DSC curves of $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}(\text{C}_x\text{B}_y)_{22}$ system

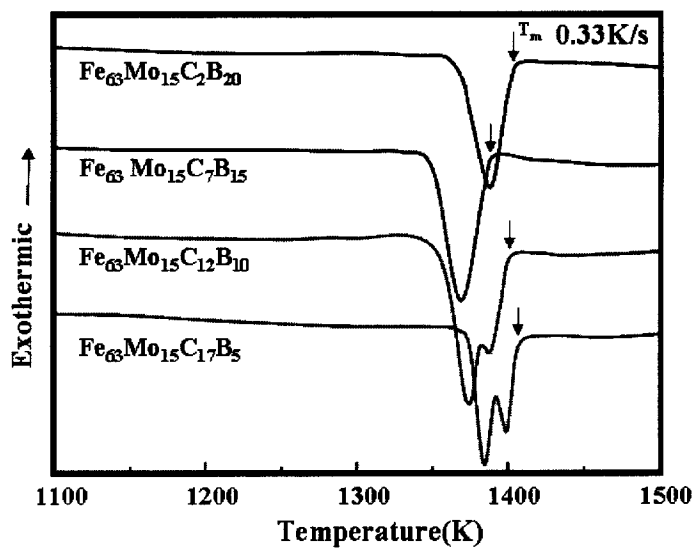


Fig 4.6.4. DTA curves of $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}(\text{C}_x\text{B}_y)_{22}$ system

Fe-Mo 이원계 상태도에서 Mo가 5~20%일 때, 비교적 낮고 넓은 eutectic line이 존재한다. 따라서 앞선 실험결과를 토대로 하여, 최적화된 C와 B의 양을 각각 17%, 5%로 고정하고, Fe와 Mo를 서로 치환 첨가한 $\text{Fe}_{(78-x)}\text{Mo}_x\text{C}_{17}\text{B}_5$ 계 비정질 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_m 및 T_{rg} 를 정리하여 표 4.6.3에 나타내었다.

Table 4.6.3. Alloy compositions and characteristics of $\text{Fe}_{(78-x)}\text{Mo}_x\text{C}_{17}\text{B}_5$ system

(Unit: K)

Composition	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Fe}_{73}\text{Mo}_5\text{C}_{17}\text{B}_5$	751	790	39	1386	0.541
$\text{Fe}_{68}\text{Mo}_{10}\text{C}_{17}\text{B}_5$	813	848	35	1380	0.589
$\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5$	851	891	40	1408	0.604
$\text{Fe}_{58}\text{Mo}_{20}\text{C}_{17}\text{B}_5$	—	895	—	1364	—

Mo의 첨가량이 5~15%로 증가함에 따라, 융점의 상승폭보다 T_g 의 상승폭이 월등히 크므로, T_{rg} 는 0.541에서 0.604로 크게 증가하는 경향성을 보인다. 반면에 Mo 20%의 경우는 T_g 가 관찰되지 않아서 T_{rg} 값을 비교할 수 없었다. 그림 4.6.5는 $\text{Fe}_{(78-x)}\text{Mo}_x\text{C}_{17}\text{B}_5$ 계 비정질 합금의 DSC 곡선이다. 고 융점 원소인 Mo의 첨가량이 증가함에 따라 T_g 와 T_x 가 증가하는 경향을 보였고, Mo 20% 합금에서 T_x 는 895K로 가장 높은 값을 나타내었다. 그러나 T_g 가 명확하게 관찰되지 않았기 때문에 이 합금 계에서 Mo의 최적조성은 15%로 판단된다. 그림 4.6.6은 $\text{Fe}_{(78-x)}\text{Mo}_x\text{C}_{17}\text{B}_5$ 계 비정질 합금의 DTA 곡선이다. Mo 20% 합금에서 융점이 가장 낮았으며, Mo가 10% 이상 첨가 되었을 때 상의 분리현상이 일어났다.

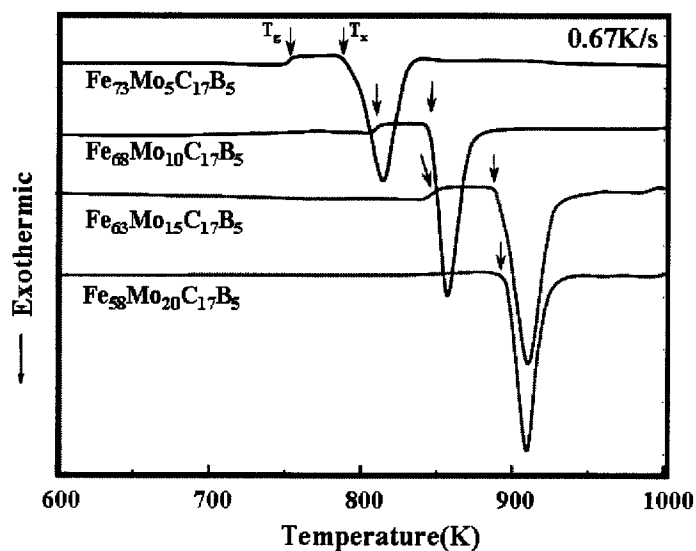


Fig 4.6.5. DSC curves of $\text{Fe}_{(78-x)}\text{Mo}_x\text{C}_{17}\text{B}_5$ system

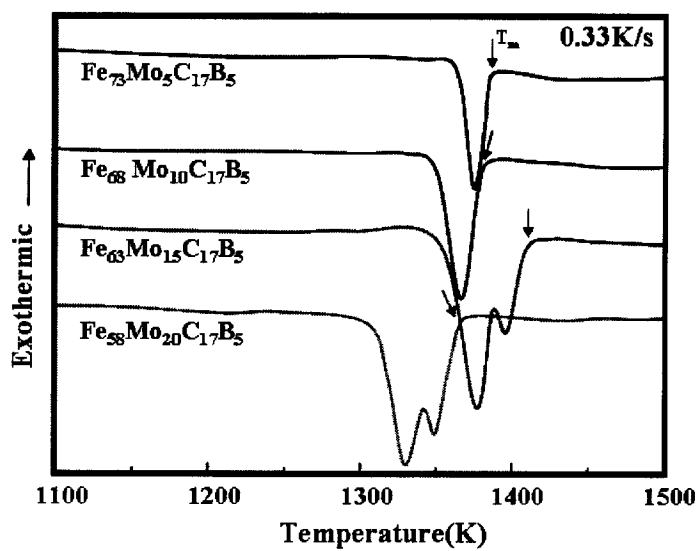


Fig 4.6.6. DTA curves of $\text{Fe}_{(78-x)}\text{Mo}_x\text{C}_{17}\text{B}_5$ system

상기 실험 결과들을 바탕으로 Fe-Mo, Mo-Cr, Cr-Fe 간의 상태도를 고려하여, Mo를 10%로 고정하고, $\text{Fe}_{73}\text{Mo}_{10}\text{C}_{17}\text{B}_5$ 4원계 비정질 합금에 Cr을 Fe와 치환 첨가한 $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_x\text{C}_{17}\text{B}_5$ 계 비정질 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_m 및 T_{rg} 를 표 4.6.4에 정리하여 나타내었다.

Table 4.6.4. Alloy compositions and characteristics of $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_x\text{C}_{17}\text{B}_5$ system

(Unit: K)

Composition	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_5\text{C}_{17}\text{B}_5$	830	877	45	1408	0.589
$\text{Fe}_{58}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{17}\text{B}_5$	838	882	44	1423	0.588
$\text{Fe}_{53}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5$	848	901	53	1440	0.588
$\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_{20}\text{C}_{17}\text{B}_5$	853	918	65	1473	0.579

Cr의 첨가량이 5~20%로 증가할수록 ΔT_x 는 소폭 증가하고 있으나 T_{rg} 는 반대로 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 T_g 의 상승폭에 비해 용점의 상승폭이 크기 때문이다. 이 합금계의 ΔT_x 는 Cr이 20% 첨가되었을 때 65K로 가장 높았고, T_{rg} 는 0.58의 범위에서 형성되고 있다. 그림 4.6.7에 $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_x\text{C}_{17}\text{B}_5$ 계 비정질 합금의 DSC 곡선을 나타내었다. Cr의 첨가량에 비례해서 T_g 및 T_x 가 증가하고 있으며, 이에 따라 ΔT_x 역시 증가하는 경향을 보이고 있다. 그림 4.6.8은 이 합금의 DTA 곡선을 나타낸 것이다. Cr의 첨가량에 따라 비례적으로 용점이 상승하는 경향을 보인다. 이 합금계에서는 $\text{Fe}_{53}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5$ 비정질 합금을 제외한 모든 합금이 2중 peak를 나타내고 있으므로, 전체적으로 불안정 하다고 판단된다.

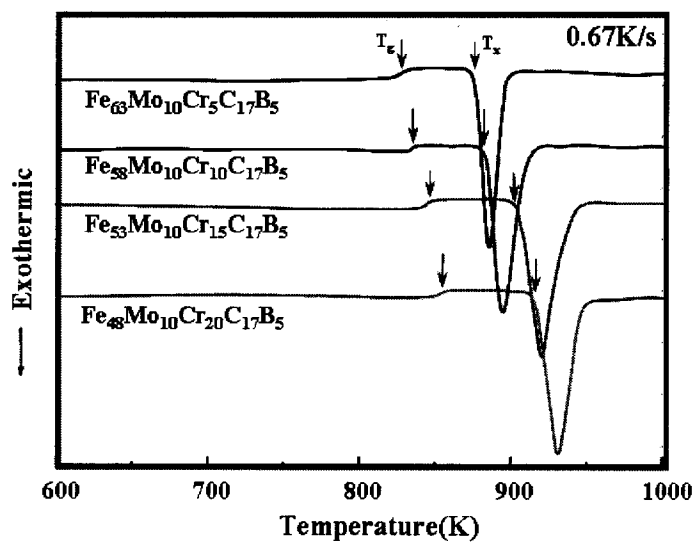


Fig 4.6.7. DSC curves of $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_x\text{C}_{17}\text{B}_5$ system

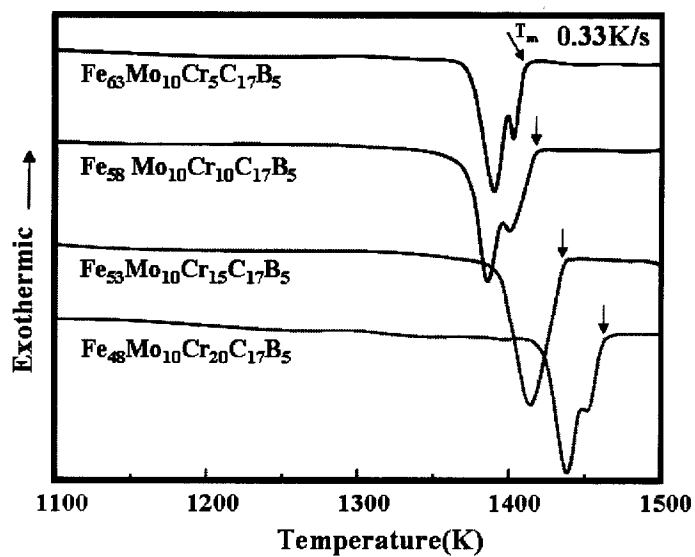


Fig 4.6.8. DTA curves of $\text{Fe}_{(68-x)}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_x\text{C}_{17}\text{B}_5$ system

상기 실험결과에서 열적으로 가장 안정적인 $\text{Fe}_{53}\text{Mo}_{10}\text{Cr}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5$ 비정질 합금에, 지금까지 실험해 온 결과를 고려하여 Mo의 첨가량을 15%로 증가시켰다. 또한 제 6합금 원소로, 산소와의 생성엔탈피가 매우 높아 용융상태의 합금에서 용존산소를 제거하는 능력이 높고, 원자 반경이 0.181nm로 매우 큰 Y를 선정하여 2% 첨가하였다.⁽⁴⁴⁾ 아래 표 4.6.5에 Fe-Mo₁₅Cr₁₅C₁₇B₅-Y계 비정질 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_m 및 T_{rg} 를 정리하여 나타내었다.

Table 4.6.5. Alloy compositions and characteristics of Fe-Mo₁₅Cr₁₅C₁₇B₅-Y system

(Unit: K)

Composition	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_{rg}
$\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5$	851	902	51	1410	0.603
$\text{Fe}_{46}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5\text{Y}_2$	870	932	62	1414	0.615

Mo가 10%에서 15%로 첨가량이 증가함에 따라 ΔT_x 의 구간은 큰 차이가 없었다. 반면에 T_{rg} 의 경우는 0.588에서 0.603으로 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 T_g 의 변화보다는 용점의 하락이 더욱 커진데 원인이 있다. 여기에 다시 Y 2%첨가한 $\text{Fe}_{46}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5\text{Y}_2$ 비정질 합금의 ΔT_x 는 62K로 더욱 증가하였고, T_{rg} 는 T_g 가 870K로 상승하여 0.615로 크게 증가하였다. 그림 4.6.9는 Fe-Mo₁₅Cr₁₅C₁₇B₅-Y계 비정질 합금의 DSC를 나타낸다. Mo 15%에 따라 T_g 와 T_x 의 차이는 거의 없었으나 2중 peak가 관찰되었다. 이 합금에 Y를 2%를 첨가한 $\text{Fe}_{46}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5\text{Y}_2$ 비정질 합금에서 T_g , T_x 는 870K, 932K로 각각 상승하였으나, 역시 2중 peak를 나타내는 경향을 보였다. 그림 4.6.10은 Fe-Mo₁₅Cr₁₅C₁₇

B₅-Y계 비정질 합금의 DTA를 나타낸다. Mo 15% 첨가에 따라 용점은 1440K에서 1410K로 약 30K 낮아졌고, 이는 T_{rg} 증가에 큰 역할을 담당했다. Y가 2%첨가된 조성에서는 T_g 및 T_x의 상승에도 불구하고 용점은 소폭 상승하였으므로, T_{rg} 값의 증가폭은 더욱 커졌다. 그러나 2중 peak를 나타내므로 공정에서는 벗어나는 현상을 보인다. Fe₄₆Mo₁₅Cr₁₅C₁₇B₅Y₂ 비정질 합금의 용점은 1414K 였다.

Fe₄₆Mo₁₅Cr₁₅C₁₇B₅Y₂ 조성의 비정질 합금은 우수한 ΔT_x 와 T_{rg}값을 가지므로 비정질 벌크제조가 가능하다고 판단되어, Cu- mold suction casting을 통해 직경 Φ5, Φ7 봉상 벌크시편을 제조하였다. 그림 4.6.11은 Fe₄₆Mo₁₅Cr₁₅C₁₇B₅Y₂ 조성의 suction casting에 의해서 제조되어진 Φ5, Φ7 봉상 벌크시편의 X-선 회절분석실험 결과이다. 5Φ 봉상벌크 시편은 결정상에서 나타나는 회절피크가 관찰되지 않았고, 2θ= 40~50° 부근에서 broad 한 피크가 관찰되었다. 2θ= 40~42° 근처에서 관찰되는 피크는 비정질 상의 기지에 석출된 Nano 결정으로 판단되며, 최근의 보고에 따르면 Nano 결정은 벌크 비정질 합금의 기계적 특성 향상에 도움이 된다고 알려져 있다. 이러한 Nano 결정의 존재는 항온 열처리 후 TEM 관찰에 의해 증명 되어질 수 있다. Φ7 봉상벌크 시편에서는 2θ= 40~42° 근처와 65° 근처에서 미세한 결정 peak가 관찰되었다. 그림 4.6.12에 Fe₄₆Mo₁₅Cr₁₅C₁₇B₅Y₂ 합금조성에서 얻어진 봉상 벌크 시편의 외관을 나타내었다. 외관 및 파면부가 깨끗하고 광택이 나는 전형적인 비정질 벌크의 특징을 보이고 있다. 그림 4.6.13은 Φ5, Φ7 Fe₄₆Mo₁₅Cr₁₅C₁₇B₅Y₂ 비정질 벌크합금의 원형단면에 대한 200배 광학 현미경 사진이다. Φ7 비정질 벌크 합금의 경우 XRD분석에서는 미세한 결정 peak가 관찰되었으나, 이 시편에서는 어떠한 조직도 관찰하지 못했다. 모든 시편에서 에칭이 잘되지 않는 경향을 보였는데, 이 또한 일반적인 비정질합금의 특징에 잘 부합한다.

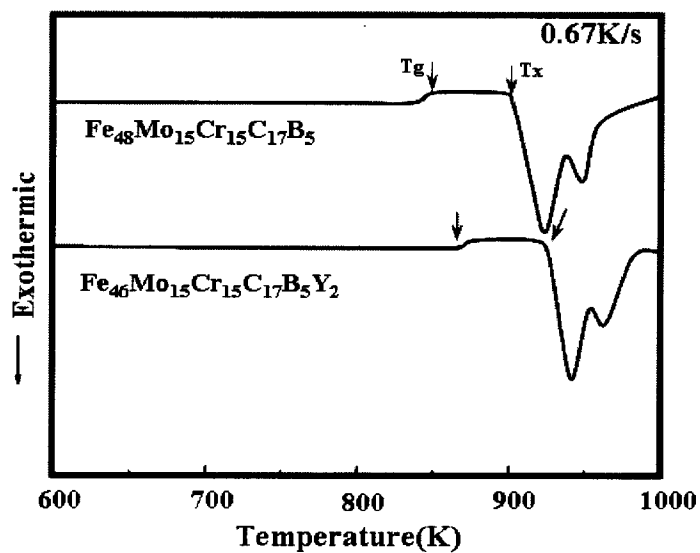


Fig 4.6.9. DSC curves of $\text{Fe-Mo}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5\text{-Y}$ system

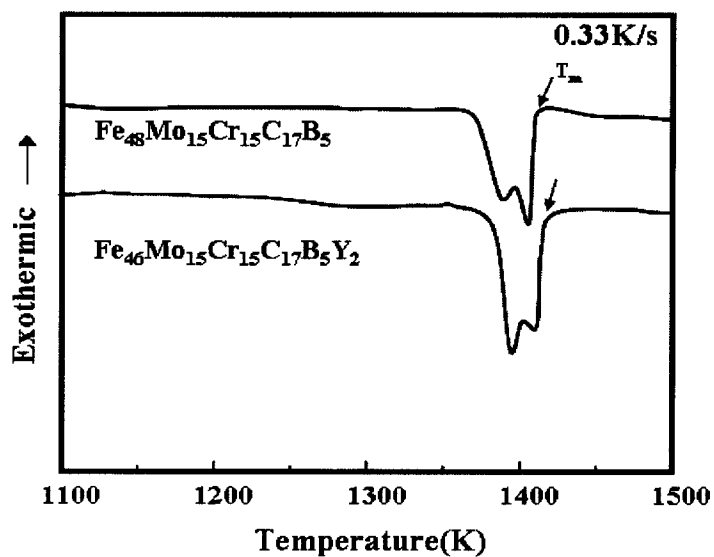


Fig 4.6.10. DTA curves of $\text{Fe-Mo}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5\text{-Y}$ system

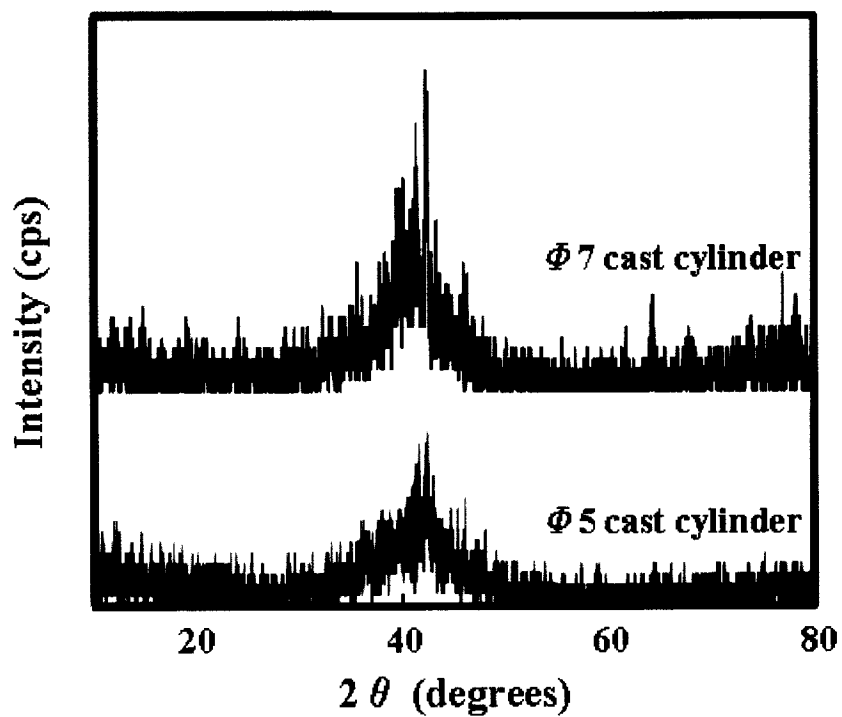


Fig 4.6.11. X-ray diffractions patterens of as cast cylinders $\text{Fe}_{46}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5\text{Y}_2$ system with a diameter of 5mm and 7mm

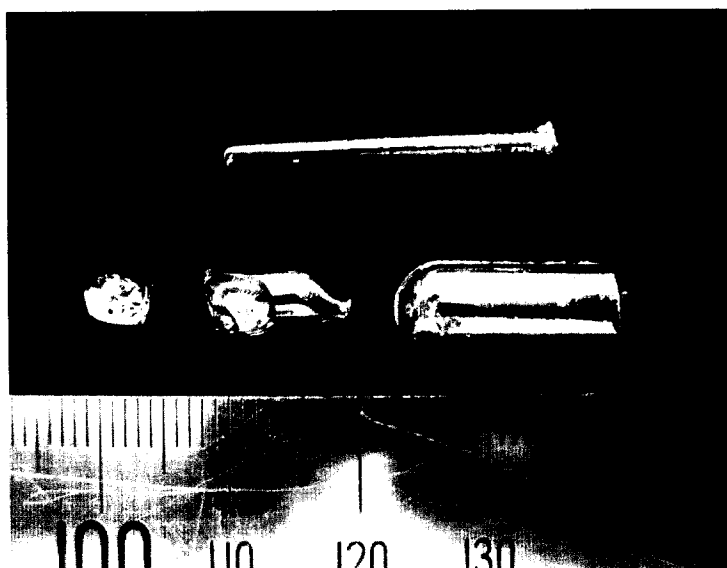


Fig 4.6.12. $\text{Fe}_{46}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5\text{Y}_2$ as cast cylinders of 2mm, 5mm and 7mm diameter prepared by copper mold suction casting

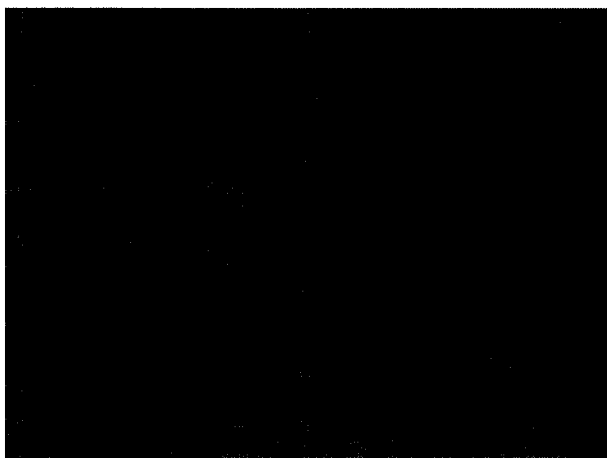
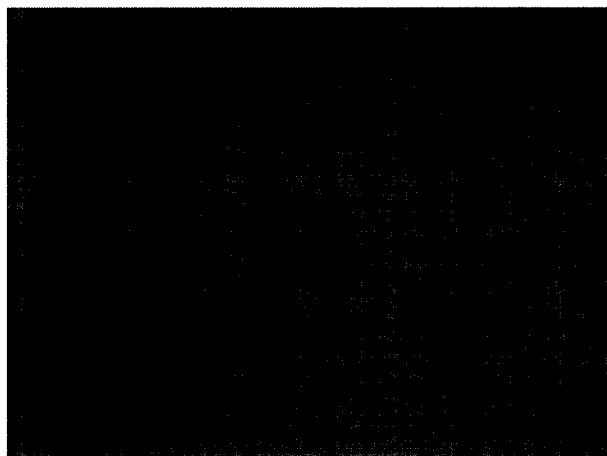


Fig 4.6.13. Optical micro structure for cross-sectioned area of as casted cylinder
5mm and 7mm diameter of Fe₄₆Mo₁₅Cr₁₅C₁₇B₅Y₂ system

4.7 기계적 특성 평가

그림 4.7.1은 직경 $\Phi 5$ 및 $\Phi 7$ $\text{Fe}_{46}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5\text{Y}_2$ 비정질 벌크합금의 미소경도 측정결과를 나타낸 것이다. 두 시편 모두 $H_v=1050\sim 1100$ 으로 Fe-based 비정질 합금에서 나타나는 전형적인 경도 값을 나타내었다. 또한 $E/\sigma_y=50$ 의 비로부터 영율(Young's Modulus, E) 을 얻을 수 있었는데 그 값을 그림 4.7.2에 나타내었다.

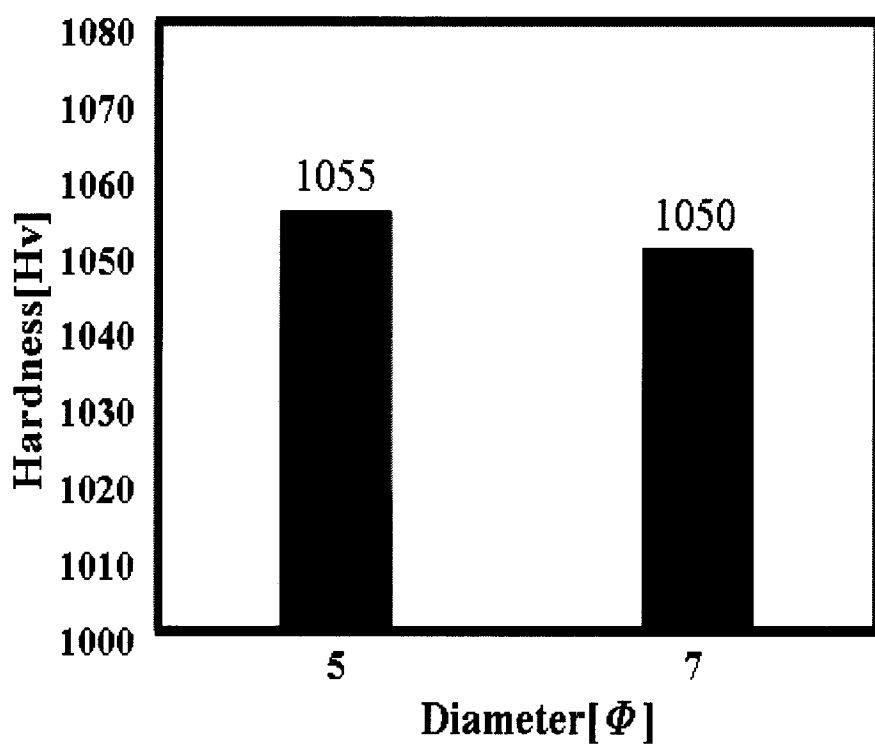


Fig 4.7.1. Micro-vickers hardness of Fe₄₆Mo₁₅Cr₁₅C₁₇B₅Y₂ alloy of 5mm and 7mm diameter bulk specimen

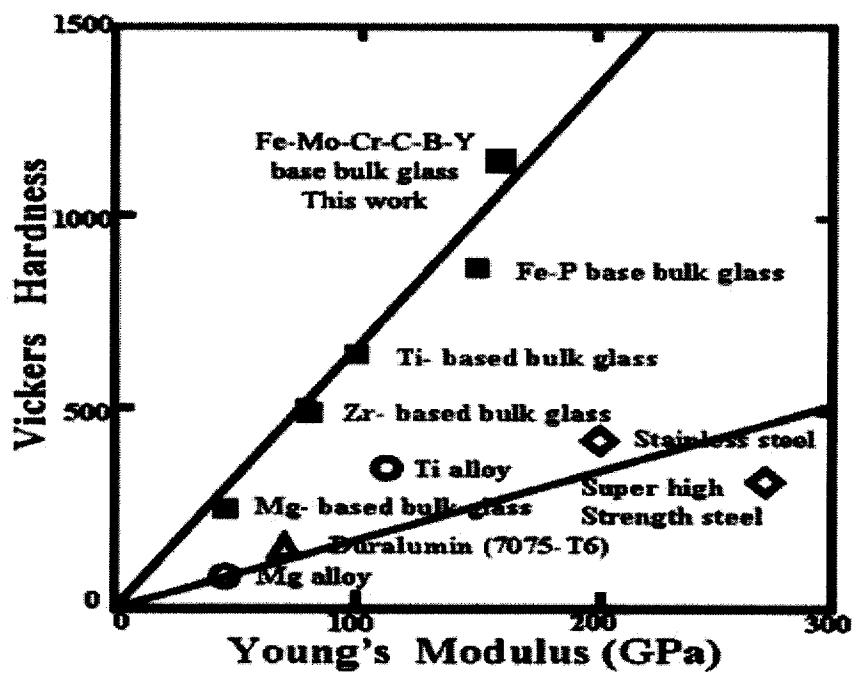


Fig 4.7.2. Relationship between H_v & Young's Modulus

5. 결론

높은 비정질 형성능을 갖는 Fe계 비정질 벌크 합금을 개발하기 위해서, Fe-C 합금조성에 Ni, Co, Cr, Mo 등의 천이금속과 B, P, Si 등의 반금속 원소 및 소량의 란탄계 원소 Y를 첨가하여 모 합금을 제조한 후, 이들 합금을 초 급냉 처리하여 리본 형태나 벌크 형태로 제조하였다. 이후 제조된 시편의 열적특성의 측정값을 토대로, 비정질 형성능을 평가하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) $\text{Fe}_{67}\text{Ni}_3\text{C}_3\text{Si}_5\text{B}_{10}\text{P}_{12}$ 비정질 합금의 ΔT_x 와 T_{rg} 는 각각 30K 및 0.578이었다.
- 2) $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{12}\text{C}_6\text{P}_{16}$ 합금에서 ΔT_x 와 T_{rg} 가 39K, 0.601의 높은 값을 가졌다.
- 3) $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_4\text{Cr}_4\text{B}_{17}\text{Si}_8$ 합금의 ΔT_x 와 T_{rg} 는 각각 36K 및 0.598의 값을 가졌다.
- 4) $\text{Fe}_{46}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{17}\text{B}_5\text{Y}_2$ 비정질 합금조성에서, 직경 $\Phi 5$ 봉상 비정질 벌크제조가 가능하였다. 이 합금의 T_g , T_x , ΔT_x , T_{rg} 는 각각 870K, 932K, 62K, 0.615를 나타내었고, 비커스 경도 값은 $H_v=1050\sim 1100$ 이었다.

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. Mkino : 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. Drehman, 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
42. D.S. Song, J.-H. Kim, E. Fleuty, W.T. Kim, D.H. Kim : Journal of
Alloys and Compounds 389 (2005) 159-164
43. S.G. Kim, A.Inoue, and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 32(9), 875
(1991)
44. Z.P.LU, C.T.Liu, and W.D.Poter : Appl. Phys. Lett. Vol 83, No13

감사의 글

돌아보면 너무나 빠르게 지나가 버린 시간들입니다. 처음 연구실에 발을 들였을 때가 속된말로 엇그제 같은데, 어느덧 한편의 논문과 함께 석사과정을 마치는 시간까지 흘러 버렸습니다. 제 인생에 있어서 석사과정은 학문적 무지함에 대한 반성을, 더 나은 결과를 위한 고뇌를, 주위사람들의 소중함을 가슴 깊이 깨닫게 해준 소중한 시간이었습니다.

연구실 생활동안, 모자라고 미숙한 제자를 위해 항상 한결같은 사랑을 베풀어 주셨으며, 본 논문이 완성되기까지 세심한 지도와 아낌없는 지원을 해주신 지도교수 김성규 교수님께 진심으로 머리 숙여 먼저 감사드립니다. 또한 참된 학자의 길을 언제나 몸소 보여주시며, 끊임없는 격려와 관심으로 저를 이끌어 주셨던 또 한분의 지도교수 박홍일 교수님께 감사드립니다.

다양한 지식습득의 과정에서, 혼란이 일어나지 않도록 나침반 같은 방향성을 제시해주신 자상한 김우열 교수님, 수많은 연구과제로 항상 바쁘신 조상명 교수님, 학과장으로 학과의 발전을 위해 노력하시는 방국수 교수님, 언제나 호쾌한 목소리로 시원한 답을 주신 이병우 교수님, 늘 자상한 웃음으로 저를 맞아주신 서원찬 교수님, 과제 수행으로 바쁘신 와중에도 본 논문의 완성을 위해 날카로운 지적을 아끼지 않으셨던 이길근 교수님께 감사의 마음을 전합니다.

연구실 생활동안 제게 많은 도움을 주신 분들이 있습니다. 항상 더 나은 모습으로 저를 부끄럽게 만들었으며 같이 고민하고, 모든 일을 함께 하며, 친 동생처럼 저를 아껴준 연구실의 제일 큰형 예환형, 대학원 동기로서 여러 가지 많은 이야기를 나눴던 호일이, 선의의 경쟁을 다짐하며 서로의 발전에 큰 자극을 줬던 정말 좋은 친구 영주, 담배 한 대에 너무나 깊은

무언가를 담은 듯 고뇌하던 인태형, 늘 좋은 웃음으로 맞아준 광선형, 바쁜
조교 업무에도 불구하고 항상 환한 웃음으로 제게 도움을 주는 지철이, 까
다로운 자신의 연구를 묵묵히 수행하며 툭툭 한마디 위트있게 던지는 두용
이, 조금은 늦게 공부를 시작하신 승철형, 부식 실험실의 마스코트 보건이,
새로 석사 과정을 시작할 광식이와 재일이, 주조응고 및 비점질 가공 연구
실 “ CATSOL ” 모임 선배님들 모두에게 고마움을 전합니다.

한결같은 마음으로 절 응원해주는 친구들이 있습니다. 동규, 총현, 대
석, 진수, 용진, 혁, 성환, 선봉, 수범 등의 “ 벗 사람 ” 고향친구들이 있거
에 항상 웃음을 잃지 않을 수 있었습니다. 또한 철호, 동우, 정환, 상현, 상
록, 지경 등등 많은 학과 동기들에게 고마움을 전합니다. 그리고 친구 같
은 좋은 후배 재욱이와 경훈이를 비롯한 “ 부산 팬플룻 사람 ” 식구들의
관심과 격려에 감사드립니다.

저를 이만큼 길러주시고 항상 끝없는 믿음과 사랑으로 학업을 전념하게
해주신 어머님.. 사랑합니다. 아버님.. 저 석사 과정 마쳤습니다. 많이 기뻐
하실 모습이 그려집니다. 정말 보고 싶습니다..

항상 곁에서 모자란 형을 잘 따라주는 내 하나뿐인 동생 종엽. 고맙다..

언제나 오늘의 고마움을 잊지 않는 사람이 되겠습니다. 이 과정이 끝이
아닌 새로운 시작으로 더욱 발전적이고, 나아진 모습으로 모든 고마운 분
들에게 보답하고자 합니다. 마지막으로 늘 자식 걱정애 편한 날이 없으셨
을 어머님께 깊이 머리 숙여 감사드리며 이 논문을 바칩니다.

2006년 1월 6일

배 종 모 올림