

시효조건에 따른 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 비정질 합금의 결정화 연구

<sup>이원재, 김기욱, 민복기, 홍재성, 홍원근</sup>

\* 강원구, 김윤동

한국전기연구소 전기재료연구부 자성재료연구실

\* 한전기술연구원 배전연구실

The Effects of Aging Conditions on the Crystallization of Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> Metallic Glass

Won-Jae Lee, Ki-Uk Kim, Bok-Ki Min, Jae-Sung Song, Jin-Wan Hong

\* Won-Koo Kang, Yoon-Dong Kim

Magnetic Materials Lab., Electrical Material Div., KERI

\* Distribution Lab., Research Center, KEPCO

ABSTRACT

The effect of isothermal aging on the crystallization of Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> metallic glass has been investigated by electrical resistivity, X-ray measurements, bending test, thermal analysis and transmission electron microscopy. Amorphous Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> alloy was annealed isothermally for 5 to 1200 min. between 300°C and 540°C. It has been found that close relation between relative resistivity and X-ray diffraction pattern showed. The crystalline peaks of α-(Fe, Si) and Fe<sub>2</sub>B are detected by X-ray experiment. The crystalline phases observed by TEM show α-(Fe, Si) and Fe<sub>2</sub>B with dendritic and cylindrical morphology, respectively. It has been also found that the embrittleness of aged samples rapidly increased with the crystallization and was shown before the crystallization.

1. 서 론

비정질 합금을 열처리하면 비정질 상태에서 구조완화, 상분리, 결정화 등의 구조적 변화를 일으키면서 비정질 고유의 물리적, 화학적 특성이 변하게 되고 그 변화 양상은 매우 복잡하다.

Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 합금은 연자성 재료로서 철손이 매우적어 변압기 철심재료로서 주목되고 있는데 실제 목적에 응용하기 위해서는 자기적 특성, 기계적 특성의 최적화를 위한 열처리를 하여야 한다. 본 연구에서는 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 합금의 열처리 조건에 따른 전기비저항 변화, X-ray 회절, bending test, TEM 관찰, DSC 분석을 통하여 구조변화와 전기적, 기계적 특성의 변화와 상호 관련성을 종합적으로 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

As-cast 상태의 비정질 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 리본의 특성에 미치는 열처리 조건의 영향을 살펴보기 위하여 Ar 분위기에서 시효온도

300°C, 340°C, 380°C, 420°C, 450°C, 480°C, 510°C,

540°C, 시효시간 5분 - 20시간 범위에서 각각 열처리 하였다.

결정화 온도와 결정화 활성화 에너지를 구하기 위하여 DTA 분석을 하였다. 기준 시료로는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였으며, 이때 승온속도를 각각 2, 5, 10, 20°C/min으로 하였고 모든 실험 과정은 아르곤 분위기 하에서 행하였다. 구조완화에 의한 발열량을 측정하기 위하여 고감도 시차주사열량계(Dupont, DSC 900)를 이용하여 승온속도 10°C/min로 하여 공급된 상태의 시편과 420°C 및 510°C에서 각각 1시간씩 열처리한 시편에 대해 조사하였다. 시효온도 및 시간에 따른 전기저항 변화와 결정화와의 관련성을 고찰하기 위하여 시효후 시편을 상온에서 미세 저항 측정 장치(MICRO-OHMETER)를 사용하여 4단자법(4-probe method)으로 전기저항을 측정하였다. 시효조건에 따라 나타나는 본 비정질 합금의 결정화 과정과 전기저항 변화 및 취화도 변화와의 상관관계를 고찰하기 위하여 시효한 시료에 대하여 X-선 회절 실험을 행하였다. 이때 사용한 X-선은 Fe-Kα, filter는 Mn 이었고, 회절각(2θ)의 측정 범위는 30 - 130로 하였다. 결정화시 나타나는 결정상들의 미세조직을 전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. TEM 시편은 twin-jet 방식으로 전해연마 하였으며, TEM 가속전압은 100kV 였다.

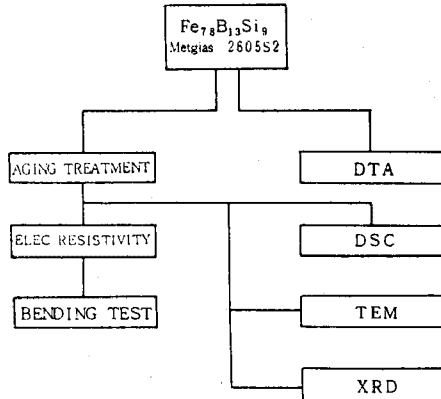


그림 1. 실험 개략도

등은 시효한 시료(5 x 10mm)의 취화도를 조사하기 위하여 ASTM 박막 굽힘 시험법(B490-68)에 따라 굽힘시험을 행하였다. (그림 1)은 본 실험 진행의 개략도이다.

3. 실험결과 및 고찰

(1) DTA, DSC 분석

Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 비정질 합금의 열분석 결과 2개의 발열피크가 나타나며, 이는 결정상 생성에 기인되는 것으로 X-선 분석 및 TEM 관찰 결과 각각 α-(Fe, Si)와 Fe<sub>2</sub>B의 생성에 기인된 것으로 사료된다. 비정질 합금의 열분석에 있어서 곡선상의 피크점에서 발열량이 최대이며, 이것은 그때의 결정화 반응속도 또한 최대가 된다는 것을 의미한다. 본 연구에서는 Augis-Bennett 법에 의해 결정화의 활성화 에너지를 구하였다. 직선의 기울기로 부터 구한 첫번째 피크와 두번째 피크에 대한 활성화 에너지는 각각 94.11 및 79.44Kcal/mol 이었다.

비정질 합금에 열에너지가 가하여지면 보다 안정한 상태로의 구조안화가 일어난다. (그림 2)는 각기 다른 열이력을 갖는 시료에 대한 DSC 분석 결과로서, 세 경우 모두 연속적인 발열량의 증가를 보이고 있으며, 열에너지를 적게 받은 것일수록 그 증가 폭은 크게 나타나고 있다. 이러한 발열량의 연속적인 증가로부터 실험 온도 전체를 통하여 구조 완화가 계속되고 있는 것으로 생각 할 수 있으며, 또한 구조 완화의 정도는 발열곡선의 증가폭에 비례한다고 볼 수 있다.

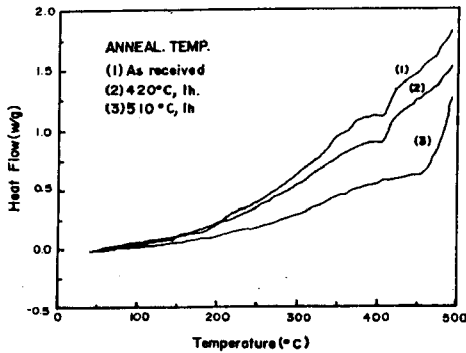


그림 2. 승온속도 10°C/min 일때의 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub>의 DSC 곡선

(2) 전기저항과 X-ray 분석

비정질상의 결정화 과정을 관찰하기 위하여 공급상태의 시료를 340°C - 540°C의 각 온도에서 등온 시효한 시료의 비저항을 측정하였으며, (그림 6)에 각각의 시료에 대하여 측정된 비저항을 공급상태 시료의 비저항에 대한 상대치로 나타내었다.

시효온도 340°C, 380°C, 420°C, 450°C에서 등온 시효한 시료의 상대 저항치는 시효 시간에 따라 완만히 감소하여 상대 저항치 0.9에서 일정하게 되었으며, 이중 고온쪽이 보다 빨리 감소함을 알 수 있다. 시효온도 480°C, 510°C의 고온시효

에서는 시효시간이 증가함에 따라 상대저항치가 급격히 떨어지고 있다. 그리고, 시효조건 450°C, 5분에 전기저항이 급격히 떨어져, 5분 이후에는 시효시간의 증가에 따른 상대저항치의 변화는 거의 없다.

시효조건 380°C, 420°C에서 각각 20시간 등온 시효한 시료의 X-선 회절 분석 결과 비정질상 그대로였다가 11시간 등온 시효부터 BCC 구조의 α-(Fe, Si) 회절피크가 나타났다. (그림 (그림 3)에서는 시효온도 480°C, 시효시간 1시간. 부터 α-(Fe, Si)회절 피크가 나타나기 시작하여 시효시간이 경과함에 따라 회절 강도가 증가하는 것으로 보아 결정화가 계속 진행되며, α-(Fe, Si)의 양이 증대함을 알 수 있다. 또한 20시간 시효한 후에는 BCT 구조의 Fe<sub>2</sub>B 두 피크가 나타났다. (그림 4)에서 보는 바와 같이 시효온도 540°C에서는 α-(Fe, Si)의 회절 피크와 Fe<sub>2</sub>B의 회절 피크는 시효시간에 따른 X-선 회절 강도의 변화를 거의 찾아볼 수 없었다. 또한 X-선 회절분석 결과를 통하여 α-(Fe, Si)의 회절피크가 처음 나타나는 시효온도와 시효시간으로 T-T 도표를 작성하여 이를 (그림 5)에 보였으며, α-(Fe, Si)의 생성에 따른 활성화 에너지 (II)는 잠복기(τ)와 다음의 관계가 있다. 즉,

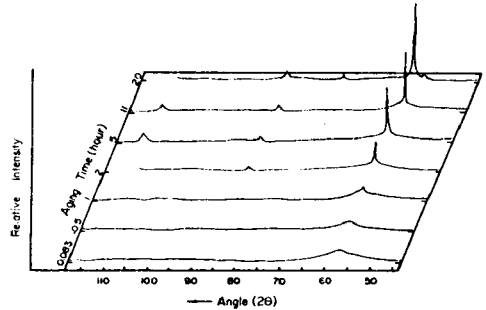


그림 3. 시효온도 480°C 에서의 X-선 회절패턴

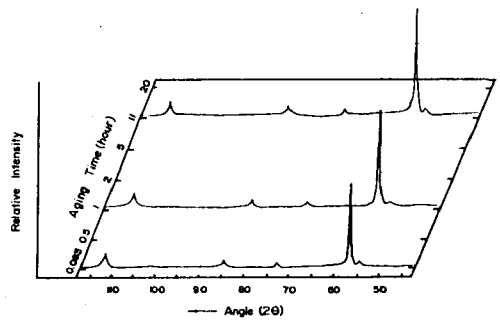


그림 4. 시효온도 540°C 에서의 X-선 회절패턴

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

위 식으로부터  $\ln(1/\tau)$ 와  $1/T$  과의 관계, 그리고 T-T-T 선도를 참고로 하여  $\alpha$ -(Fe, Si)의 생성에 따른 활성화 에너지를 구하면  $H = 91.57\text{Kcal/mole}$ 이 된다. 이 값은 Ramanan과 Fish가  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{Si}_{10}$  비정질 합금에 대해서 DSC 실험 결과로부터 구한  $\alpha$ -(Fe, Si)의 결정화에 대한 유효 활성화 에너지 (effective activation energy)  $H = 96.2\text{Kcal/mole}$ , 그리고 본 연구의 앞절에서 구한 활성화 에너지  $94.11\text{Kcal/mole}$  과 대체로 비슷하다고 볼 수 있다.

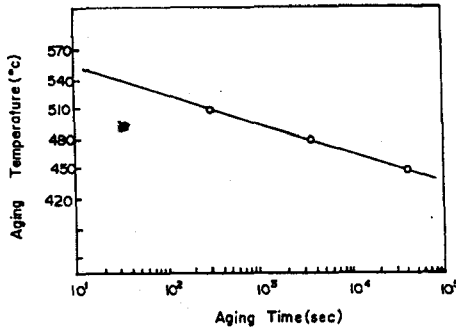


그림 5. X-선 회절피크로 구성된  $\alpha$ -(Fe, Si)상의 결정과 개시 T-T-T 곡선

(그림 6)은 시효조건에 따른 전기저항의 변화 및 결정상의 종류와 그 결정상 피크의 수를 나타낸 것이다.  $340^\circ\text{C} - 420^\circ\text{C}$ 의 저온시효는 결정화 온도영역 이하이며, 이 범위에서의 전기저항 감소는 급냉 응고시 시편내부에 존재하는 자유체적(free volume)의 감소에 기인하는 TSSRO 적인 비가역 구조 완화에 의한 것이다. (그림 2 참조). 시효온도  $450^\circ\text{C} - 540^\circ\text{C}$ 에서 시효한 경우는 결정화에 의하여 상대저항이 감소하였다. 시효온도  $450^\circ\text{C}$ 부터 결정상이 출현하고, 시효시간 20시간에서 결정상의 피크수가 3개 임에도 불구하고 전기저항의 감소치는 그리 크지 않다. 이유는  $420^\circ\text{C}$ 의 X-선 회절 실험결과에서 알 수 있듯이, 결정상의 양이

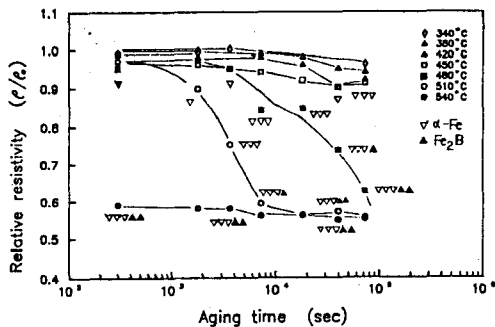


그림 6. 등온 열처리한 시편의 상대저항과 결정상의 관련성

X-선 회절 강도로 보아 일파되지 않는다. 시효온도  $480^\circ\text{C}$ ,  $510^\circ\text{C}$ 에서는 시효시간에 따라 결정화에 의해서 상대저항치가 규칙이 떨어지고 있음을 알 수 있다. 특히 시효조건  $480^\circ\text{C}$ ,  $510^\circ\text{C}$ 에서 시효시간에 따른 전기저항 변화 및 결정화와의 상관 관계를 잘 보여주고 있다.  $540^\circ\text{C}$  시효온도에서는 전기저항 변화가 시효시간에 따라 거의 일정한 값을 보여주고 있는데, 이는 (그림 4)의 X-선 회절 실험결과와 잘 일치한다.

(3) 결정상 구조 및 형태

본 비정질 합금은 DTA 분석결과 2단계로 결정화 하는데 각 결정화 단계에서 결정상의 구조 및 형태를 알아보기 위해 X-선 회절 시험 및 TEM 관찰을 하였다.

(사진 1)은 상온에서 결정화 첫 단계에 해당하는 온도  $520^\circ\text{C}$ 까지 연속승온 시효한 시료의 TEM 관찰 결과이다. (a)는 미세 조직  $\alpha$ -(Fe, Si)의 전자 회절도형을 관찰하기 위하여 택한 것인데, 수지상에 대한 전자회절 도형을 분석한 결과 BCC 구조였다. (사진 2)는 상온에서 결정화 둘째 단계에 해당하는 온도  $530^\circ\text{C}$ 까지 연속 승온 시효한 시료의 TEM 관찰 결과이다. (b)는 미세 조직  $\alpha$ -(Fe, Si) 수지상 이외에 실린더형의 새로운 화합물이 나타났음을 알 수 있으며, 분석한 결과 BCT 구조의  $\text{Fe}_2\text{B}$  화합물이었다.

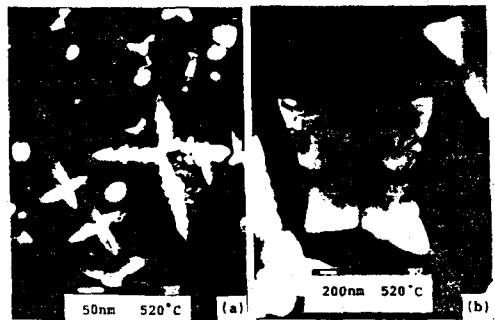


사진 1. 승온속도  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로  $520^\circ\text{C}$ 까지 연속 가열한 시편의  $\alpha$ -(Fe, Si) TEM 조직

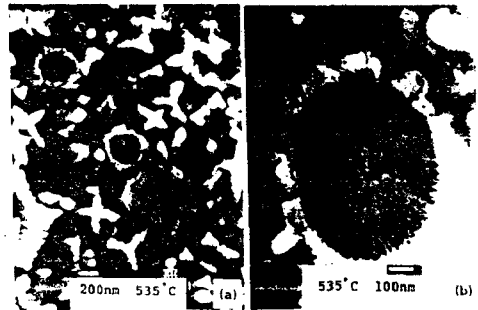


사진 2. 승온속도  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로  $535^\circ\text{C}$ 까지 연속 승온한 시편의 TEM 조직

(a)  $\alpha$ -(Fe, Si) +  $\text{Fe}_2\text{B}$  (b)  $\text{Fe}_2\text{B}$

Fe<sub>2</sub>B는 α-(Fe, Si) 수지상계면 부근에서 생성 및 성장되며 실린더 형태를 가지고 있다.

(4) 취화(embrittlement)

비정질 리본은 리본제작시 Wheel에 접촉한 면을 dull side 라 하고 Wheel에 접촉하지 않은 free surface를 shiny side 라 한다. (그림 7)은 등온 시효한 시료의 dull side 쪽을 U형의 외부에 두고 굽힘시험한 결과이다.

공급상태의 시료의 굽힘 변형은 0mm로서 연성이 우수했으나, (그림 7)로 부터 알 수 있듯이 본 비정질 합금의 결정화가 일어나기 전의 시효처리 후에도 취화가 일어남을 알 수 있다. 결정화 이전의 취화현상의 원인으로 나타날 수 있는것은 예로써, metal-metalloid계 비정질 합금은 거의 공정조성 근처의 조성을 갖으며, 공정 조직의 안정상으로 상분리 되려고 한다. 따라서 결정화 이전에 매우 미소 영역에서 상분리가 일어나고 이에 따른 응력집중 및 높은 극부 전단 변형이 취화의 원인이라는 것과 파단면에서 metalloid 원소의 과잉 집중과 산소 농도가 증가하는 것으로 나타나 metalloid의 불균일 분포와 산소 석출이 취화를 야기 시킨다는 보고가 있으며, 또한 구조안화에 의해서 극부적인 규칙화 과정이 취화를 일으킨다고 생각되어지고 있다. 이들 여러가지 설명은 그 하나로서 결정화 이전의 전체적인 취화기구를 설명할 수는 없으나 부분적으로는 해석이 가능하다고 생각되며, 본 실험 결과도 이들 현상들의 복합적인 원인이라고 보여진다.

그리고 결정화가 일어남과 더불어 취화가 급격히 증가되고 있다. 그 이유는 비정질 합금에서 최인점 원자수(z = 11.5 - 11.8)는 FCC나 HCP 격자의 최인점 원자수 8보다 크다. 따라서 비정질에서 FCC 또는 HCP 구조의 결정이 석출하는 것보다 BCC나 BCT 결정구조가 석출하게 되면 결정화에 의한 격자 스트레인이 현저히 커지게 된다. 따라서, 결정화가 됨에 따라 취화가 현저 해짐을 알 수 있다.

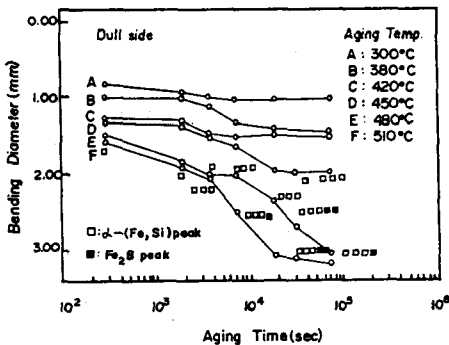


그림 7. 굽힘반경과 결정화의 상호 관련성

4. 결 론

Fe<sub>7</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 비정질 합금의 시효조건이 결정화에 미치는 영향과 경년열화 현상을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 본 비정질 합금에 대한 DTA 분석(승온속도 5°C/min)으로 부터 결정화는 3단계이며, 결정화의 첫째 피크는 510°C 에서, 또 둘째 피크는 534°C에서 나타났다. 여기서 첫째 피크의 α-(Fe, Si) 결정화에 필요한 에너지는 94.1Kcal/mole 이고 둘째 피크는 Fe<sub>2</sub>B 결정화에 기인된 활성화 에너지는 79.4Kcal/mole 이었다.
- (2) 420°C 이하의 저온으로 시효된 시료의 전기저항이 완만하게 감소하는 것은 구조안화에 의한 것이며, 시효온도 450°C - 540°C 에서 시효한 시료의 급격한 전기저항의 감소는 결정상 α-(Fe, Si) 및 Fe<sub>2</sub>B의 생성 및 성장에 지배된다.
- (3) 전기저항 측정방법으로 비정질 합금의 결정화 정도를 예측할 수 있으며 이는 X-선 회절분석 결과와 일치하고 있다.

참 고 문 헌

1. C.F.Chang, J.Marti, J.Mat.Sci. 18(1983)2297-2300.
2. J.Burke, "The Kinetics of phase transformation in metals," (1965) 192.
3. J.A.Augis and J.E.Bennett, J.Thermal Anal, 13 (1978) 283.
4. H.S.Chen, T.T.Wang, J.Appl.Phys, 41(1979) 533.
5. H.S.Chen, Mater. Sci.Eng.26 (1976) 7.
6. D.M.Kroegert et al, Rapidly Quenched Metals, Elsevier Sci. Pub. B. V. (1985) 1369 - 1372.
7. V.R.V.Rammanan, G.E.Fish, J.Appl.Phys., 53, 3(1982) 2273.
8. A.Datta et al, Chen. and Phys. Rapidly Solid. Mater., B.J.Berkowitz and R.O.Scattergood (Ed), The Metallurgical Society of AIME, (1983) 127.
9. Y.Takahara et al, J.Japan Inst.Metals., 51, 2(1987) 95-101.
10. T.Yamasaki, Y.Ogino, J.Japan Inst Metals., 50, 7(1986) 595-601.