

초미세결정립 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$ 합금의 Mössbauer 효과 연구*

신영남

대구대학교 물리학과, 경산 713-714

김재경

대구대학교 물리교육과, 경산 713-714

양재석 · 조익한 · 강신규

영남대학교 물리학과, 경산 712-749

(1994년 1월 31일 받음, 1994년 3월 4일 최종수정본 받음)

비정질 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$ 합금의 552 °C에서 등온열처리시간에 따른 결정화 거동을 Mössbauer 분광법으로 연구하였다. 열처리된 시료는 DO_3 -FeSi 초미세결정립, Cu-cluster 및 비정질이 공존함이 Mössbauer spectrum 분석에 의해 확인되었다. 결정화 초기단계에 Cu-cluster가 형성되기 때문에 FeSi 초미세결정립의 Si함량은 높아지며, 열처리시간이 60분이 될 때까지 Si함량은 감소하는데 이는 FeSi 초미세결정립의 평균초미세자기장의 증가를 일으키며, 이후 Si함량은 거의 일정하다. 60분 이후의 열처리에서 FeSi 초미세결정립과 잔류비정질의 체적분율이 미소하게 변화함에도 잔류비정질의 평균초미세자기장이 감소하는 것은 잔류비정질에서의 Nb, B원자의 존재비의 증가에 기인된다. 552 °C에서 60분 열처리 할 경우 FeSi 초미세결정립과 잔류비정질의 초미세자기장의 방향이 모두 무질서하게 분포된다. FeSi 초미세결정립과 Cu-cluster의 Avrami지수는 각각 0.51, 0.65, 잠복기는 각각 2.4 분, 0.8 분, 활성화에너지는 각각 2.35 eV, 2.44 eV이며, Cu-cluster가 FeSi 초미세결정립보다 먼저 생성된다는 것은 Cu 원자가 FeSi 초미세결정립의 생성을 촉진시킨다는 해석과 부합한다.

I. 서 론

비정질 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$ 합금은 기존의 Fe기 비정질합금과는 달리 적정온도에서 적정시간 열처리하면 비정질기지에 초미세결정립이 생성되어 연자기적 성질이 매우 우수해진다. 이에관한 많은 연구가 수행되었으나 만족할 만한 해석은 아직 이루어지지 않고 있다. 특히, Mössbauer 분광법은 이러한 초미세결정립합금의 물성조사에 우수한 연구수단이 되지만 연구자에 따라 상이한 분석이 보고되고 있다[1]-[12].

본 연구는 비정질 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$ 합금을 시차주사열량분석(DSC)하여 결정화온도를 확인하고 결정화 종료온도인 552 °C에서 등온열처리한 시료의 Mössbauer spectrum을 측정하여 생성결정상의 종류를 조사하고, 연자기특성이 우수하게되는 적정열처리시간이 초미세자기장의 방향과 어떠한 관계를 갖고 있는지를 조사하였다. Johnson-Mehl-Avrami방정식[13]과 생성된 FeSi초미세결정립의 열처리시간에 따른 Si함량의 변화로부터 본

시료의 결정화거동을 연구하였으며, Cu원소의 역할을 밝힐 수 있었다.

II. 실험

비정질 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$ 합금을 단롤급속응고장치로 제작하였다. 제작된시료는 두께 20 μm , 폭 3 mm인 리본형이며, 비정질형성 여부는 180° 굽힘시험, X-선회절패턴과 Mössbauer spectrum으로 확인하였다.

결정화온도는 시차주사열량 분석계(DSC : DuPont 2100)를 이용하여 10 °C /min의 승온속도로 35 °C에서 650 °C까지 측정하였으며 측정온도 구간내에서 단일발열과정만 나타내었다. 결정화 시작온도 511 °C, 정점온도 526 °C 그리고 종료온도는 552 °C이었으며, 발열량은 233 kJ /mol이었다.

비정질 리본을 5cm 정도로 잘라 투명석영관에 넣고 5×10^{-4} Pa 정도의 진공도에서 봉한 후 전기로(Lindberg 51333)안에 위치시켜 결정화 종료온도인 552 °C에서 10, 30, 60, 120, 240, 960 분 동안 각각 열처리한 후 시료의 산화를 방지하기 위해 석영관 속에 시료를 둔 채 공냉시켰다.

Mössbauer spectrum은 비정질 및 등온열처리된 시료

* 본 연구는 1992년도 대구대학교 학술 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

를 얇은 알루미늄판에 나란히 붙여 실온에서 측정(Austin C-Type)하였다.

III. 결과 및 논의

1. Mössbauer spectrum 분석

그림 1은 비정질리본뎃 552 °C에서 10, 30, 60, 120,

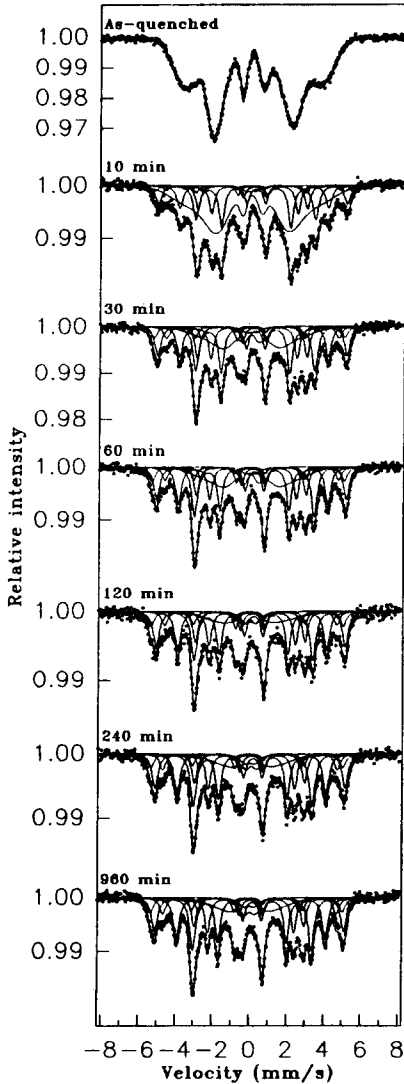


Fig. 1. The Mössbauer spectra of the amorphous phase and the nanocrystallized alloys with isothermal annealing.

240, 960 분 동안 열처리된 시료의 Mössbauer spectrum이다. 비정질리본의 Mössbauer spectrum은 선폭이 넓은 6개의 공명흡수선으로 구성되어 있으며, 이는 비정질이 갖는 전형적인 형태이다. 10분 열처리된 시료의 Mössbauer spectrum은 여러개의 날카로운 공명흡수선들이 나타나지만 아직도 비정질상을 상당한 부분 포함하고 있는 형태이다. 이로부터 10분 열처리된 시료는 결정화가 진행중에 있으며 아울러 비정질상이 상당히 많이 남아 있음을 알 수 있다. 30분 이상 열처리된 시료의 spectrum은 10분 열처리된 시료의 경우와는 달리 폭넓은 현상이 많이 사라졌음을 볼 수 있다. 이는 열처리시간이 길어짐에 따라 시료내에 있는 잔류비정질의 상당한 양이 결정화되었음을 의미한다. 그러므로 이러한 Mössbauer spectrum은 강자성을 띄는 결정질과 비정질을 동시에 고려하여 분석되어야한다. 그림 2는 측정된 모든 시료들의

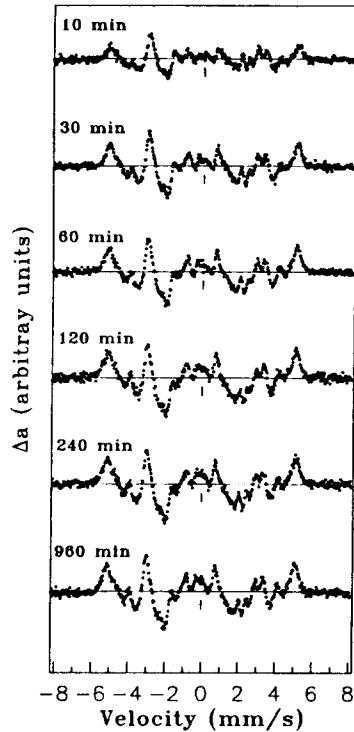


Fig. 2. The spectra of the change of the normalized Mössbauer spectra of the each annealed alloys to the normalized Mössbauer spectrum of the amorphous alloy. The sign ' / at zero velocity means that the paramagnetic phase exists in the all nanocrystallized alloys.

Mössbauer spectrum의 공명흡수면적을 규격화시켜 비정질리본의 spectrum에서 등온열처리된 시료들의 spectrum을 뺀 spectrum이며, 속도 영의 부근에 양의 값으로 돌출된 현상(1 표시)을 볼 수 있다. 이는 열처리된 시료 전부에 상자성상이 존재함을 의미하므로 강자성 전이 뿐만 아니라 상자성 전이효과도 함께 분석되어야 함을 뜻한다.

본 연구는 이와같은 형태의 Mössbauer spectrum을 분석하기 위해 초미세결정립에 대해 5조의 6중선, Cu-cluster에 대해 1조의 2중선, 잔류비정질에 대해 초미세자기장 분포함수를 Gaussian형태로 두어 최소자승법으로 연산하여 그 결과를 표 I에 나타내었다.

Table I. Fitted Mössbauer hyperfine parameters with annealing time.

Annealing time(min)	Subspectrum	HF (kOe)	IS* (mm/s)	QS (mm/s)	HWHM (mm/s)	b
10	F1	318	-0.02	-0.04	0.19	3.08
	F2	316	0.11	0.01		
	F3	291	0.11	0.02		
	F4	249	0.02	-0.01	0.33	
	F5	200	0.27	-0.01		
	P		0.03	0.53		
	A	201	0.03	0.00		
30	F1	319	-0.02	-0.02	0.19	2.63
	F2	317	0.11	0.01		
	F3	288	0.11	0.02		
	F4	249	0.20	0.00	0.33	
	F5	199	0.27	0.00		
	P		0.05	0.55		
	A	153	0.01	0.00		
60	F1	322	-0.02	-0.04	0.18	2.15
	F2	317	0.11	0.01		
	F3	290	0.11	0.02		
	F4	250	0.20	0.00	0.33	
	F5	200	0.27	0.00		
	P		0.08	0.56		
	A	145	0.07	0.00		
120	F1	322	-0.02	-0.06	0.19	2.13
	F2	317	0.11	0.01		
	F3	288	0.11	0.00		
	F4	250	0.20	-0.01	0.33	
	F5	199	0.27	0.00		
	P		0.10	0.56		
	A	117	0.04	0.00		
240	F1	321	-0.02	-0.04	0.19	2.12
	F2	318	0.11	0.01		
	F3	292	0.11	0.01		
	F4	249	0.20	0.00	0.33	
	F5	199	0.27	0.00		
	P		0.11	0.56		
	A	98	0.14	0.00		
960	F1	321	-0.02	-0.02	0.19	2.10
	F2	317	0.11	0.00		
	F3	291	0.11	0.02		
	F4	249	0.20	0.00	0.33	
	F5	199	0.27	0.00		
	P		0.11	0.58		
	A	92	0.10	0.00		

* IS is given relative to α -Fe.

2. 생성상 및 결정화 거동

1) FeSi 초미세결정립의 형성

표 I의 5조의 6중선인 F1, F2, F3, F4 및 F5의 초미세 자기장(HF)은 각각 321, 317, 290, 249, 199 kOe 전후이며, 이성질체이동(IS)은 각각 -0.02, 0.11, 0.11, 0.20, 0.27 mm/s이다.

본 시료의 열처리후 α -Fe, Fe-Si, Fe-B, Fe-Si-B 등의 결정상이 생성 가능하며, 이들 각 결정상들은 자기 뚜렷이 구분되는 크기의 초미세자기장을 갖는 공명흡수선들이 Mössbauer 분광법에 의해 측정되며 그 분석된 값들은 다음과 같다[10]. 즉, α -Fe는 330 kOe : bcc-Fe_{100-x}Si_x (x ≤ 10 at.%)는 275, 300, 330 kOe : t-Fe₃B는 223, 265, 284 kOe : o-Fe₃B는 236, 264 kOe : t-Fe₂B는 230 ~ 240 kOe : o-FeB는 117~126 kOe 그리고 t-Fe₅SiB₂는 170, 198, 230 kOe 정도이지만 등온 열처리된 모든 시료는 이 값들에 해당하는 공명흡수선이 없다. 그러나 F1, F2, F3, F4 및 F5의 초미세자기장 및 이성질체이동은 DO₃ 구조를 갖는 Fe_{76.7}Si_{23.3}[14] 및 Fe_{81.6}Si_{18.4}[15] 합금의 분석된 초미세인자들과 잘 일치한다. 초미세자기장은 최인접 Fe원자수에 크게 의존하므로 F1과 F2 subspectrum은 DO₃ FeSi의 D-site에 의한 것인데 차인접 Fe원자수를 고려하여 2개의 subspectrum으로 취하여졌으며, F3, F4 및 F5는 각각 A₆, A₅ 및 A₄-site에 의해 나타나는 subspectrum이다.

2) Cu-cluster의 형성

표 I의 P는 상자성을 띄는 전기사중극자 분열에 의한 2중선이고, 열처리시간이 길어짐에 따라 이성질체이동은 0.03 mm/s에서 0.11 mm/s로 증가하고, 전기사중극자분열(QS)은 0.53 mm/s에서 0.58 mm/s로 약간 증가한다.

Nb_{1-x}Fe_x (0.35 ≤ x ≤ 0.75)의 이성질체이동은 0.08 ~ 0.15 mm/s로 P와 비슷하나, 전기사중극자분열이 P에 비해 훨씬 적은 0.27 ~ 0.29 mm/s범위에 있다. o-B_{1-x}Fe_x (0.30 ≤ x ≤ 0.40)의 전기사중극자분열은 0.58 ~ 0.61 mm/s로 P와 거의 유사하나, 이성질체이동이 0.48 ~ 0.50 mm/s으로 P의 이성질체이동보다 상당히 크다 [16]. 한편 fcc-Fe_xCu_{1-x}의 경우 Cu함량이 0.40 ~ 0.60 일때 4.2 K에서 이성질체이동은 0.12 ~ 0.15 mm/s이며 [17], Cu함량이 0.67 ~ 0.85 일때 290 K에서 이성질체이동은 0.05 ~ 0.19 mm/s, 전기사중극자분열은 0.29 ~ 0.60 mm/s로서 P의 초미세인자들과 유사한 범위에 있다 [18]. 그러므로 비정질기지에 생성된 상자성 P는 fcc 구조를 갖는 Fe_xCu_{1-x}와 유사한 Cu-cluster로 생각되며 소량의 Si, Nb, B원소도 포함되어 있을 것으로 여겨진다.

3) 잔류비정질

표 I의 A는 잔류비정질에 의한 subspectrum이다. 평균초미세자기장은 비정질 상태의 208 kOe에서 열처리시간이 길어짐에 따라 201, 153, 145, 117, 98, 92 kOe로 뚜렷하게 감소하며, 평균이성질체이동은 약간의 요동현상이 있으나 0.03~0.14 mm/s 범위내에서 대체로 증가한다.

4) 결정화 거동

FeSi초미세결정립, 잔류비정질 및 Cu-cluster의 열처리시간에 따른 체적분율의 변화를 그림 3에 나타내었다.

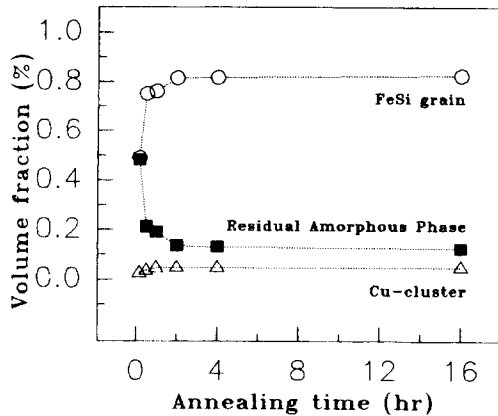


Fig. 3. The volume fraction of the FeSi nanocrystalline, the residual amorphous and the Cu-cluster with annealing time.

Cu-cluster의 경우 체적분율은 10 분 열처리시 2.7%에서 60분 열처리시 4.7%이며 그 이후 열처리시간이 증가하여도 체적분율은 큰 변화가 없다. 이는 Cu-cluster가 열처리 초기 60분 이내에 대부분 형성됨을 의미한다. 열처리시간이 길어짐에 따라 Cu-cluster의 이성질체이동이 증가하는 것은 Cu-cluster가 성장함에 따라 Cu-cluster내의 Fe원자의 존재비의 감소에 의한 것으로 보여지며, Hono등이 원자프로브전계이온현미경(APFIM)으로 분석한 결과와 일치한다[19], [20].

FeSi초미세결정립의 체적분율은 열처리시간이 120분까지 급격히 증가한 후 거의 일정해지며, 잔류비정질의 체적분율은 120분까지 급격히 감소한 후 거의 일정해진다. 이는 열처리시간이 경과함에 따라 잔류비정질이 FeSi초미세결정립으로 결정화됨을 의미한다. 120분 이후 새로이 형성되는 FeSi 초미세결정립은 적은 양이다.

FeSi초미세결정립, 잔류비정질 및 합금전체의 평균초

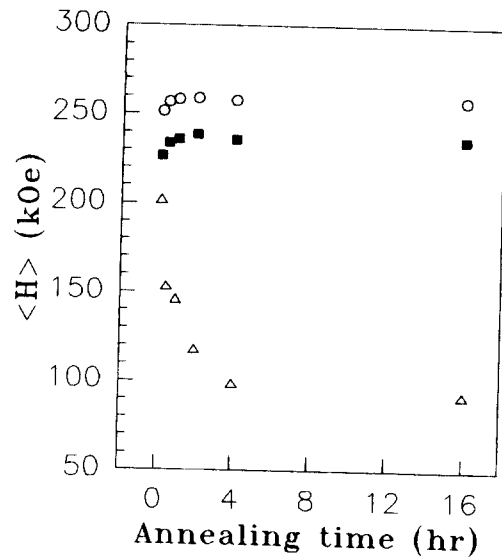


Fig. 4. The mean hyperfine fields $\langle H \rangle$ of the FeSi nanocrystalline(○), the residual amorphous phase(△) and the whole alloys(■) with annealing time.

미세자기장을 그림 4에 나타내었다. FeSi초미세결정립의 평균초미세자기장은 열처리시간이 60분이 될 때까지 증가한 후 일정해지며, 잔류비정질의 평균초미세자기장은 열처리시간이 240분이 될 때까지 급격하게 감소한 후 적은 비율로 계속 감소한다. 60분 이후 FeSi초미세결정립의 평균초미세자기장이 일정한 것은 III-5절에서 언급된 결정립내의 Si함량이 60분 이후 일정하다는 사실과 잘 부합된다. 잔류비정질의 평균초미세자기장이 60분 이후에도 계속 감소하는 것은 Nb, B원자의 대부분이 잔류비정질내에 존재한다는 증거이다. 즉, 잔류비정질내의 Fe 원자가 Si원자와 함께 FeSi초미세결정립으로 변태되는 동안 잔류비정질내에 있는 Fe 및 Si원자의 존재비가 감소되어 Nb 및 B원자의 존재비는 상당한 비율로 계속 증가되기 때문이다. 따라서 FeSi초미세결정립 및 잔류비정질의 체적분율의 큰 변화가 없는 120분 이후의 잔류비정질의 초미세자기장의 현저한 감소도 잘 설명된다.

3. 초미세자기장의 방향과 최적열처리시간

FeSi초미세결정립과 잔류비정질의 평균초미세자기장의 방향의 열처리시간에 따른 변화를 분석한 결과 552 °C에서 우수한 연자기특성을 갖는 최적열처리조건은 평균초미세자기장의 방향과 밀접한 관계가 있음을 알았다.

Mössbauer spectrum의 흡수강도 $I_{2/5} / I_{3/4}$ (또는 b)는 시료내 초미세자기장 방향에 대한 정보를 갖고있다. Mössbauer 공명흡수선의 비를 $3 : b : 1 : 1 : b : 3$ 으로 나타내고, γ -선과 평균초미세자기장의 방향과의 사잇각을 θ 로 두면 b 는 $4 \sin^2\theta / (1 + \cos^2\theta)$ 로 주어진다. FeSi 초미세결정립과 잔류비정질의 열처리시간에 따른 b 의 변화를 그림 5에 나타내었다. FeSi 초미세결정립의 b 는 열

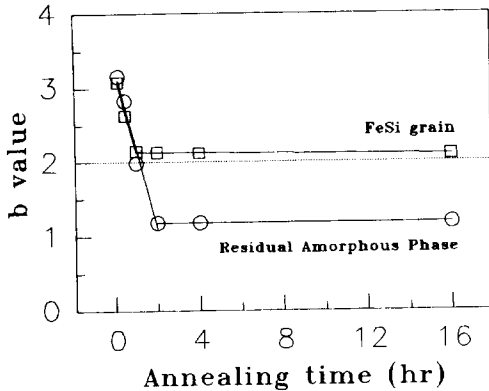


Fig. 5. The intensity ratios, b , of the FeSi nanocrystalline and the residual amorphous phase. The dotted line means that the magnetic hyperfine field is randomly oriented distributed.

처리시간이 10분일 경우 3.08에서 60분일 경우 2.15로 선형적인 감소현상을 보여주며, 60분 후 2에 가까운 값으로 접근한다. 처음 60분 동안 b 는 0.018/min의 비율로 감소하였다. 이 현상은 FeSi초미세결정립의 평균초미세자기장의 방향이 10분 열처리의 경우 리본면에 대해 20° 정도로 특정한 방향을 가지나 열처리시간이 길어짐에 따라 초미세자기장이 서서히 무질서하게 분포되어지는 현상으로 해석된다. 이러한 해석의 타당성은 다음의 논의로부터 명백해진다. 즉, 다결정물질또는 분말시료의 경우 시료내 초미세자기장은 무질서하게 분포되어 있기 때문에 θ 에 대한 공간 평균을 취하면 b 는 2가 된다. 그러므로 FeSi 초미세결정립의 b 가 60분 열처리 이후 2에 점근적으로 접근하는 것은 FeSi초미세결정립의 초미세자기장이 다결정물질또는 분말시료처럼 무질서하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 잔류비정질의 b 는 10분 열처리의 경우 3.16에서 FeSi초미세결정립과 거의 같은 기울기의 감소현상이 120분까지 계속된다. 특히 60분일 경우 b 는 1.99로 2에 근사

한 값을 가지며 이 경우 잔류비정질의 초미세자기장의 방향은 거의 무질서한 분포에 대응된다. FeSi초미세결정립의 b 가 60분 후 2에 접근하는 현상과는 달리 잔류비정질은 60분 열처리된 경우만 b 가 2에 근접하며, 초미세자기장의 방향이 열처리시간이 60분 이전은 리본면쪽의 방향, 60분 이후는 리본면에 수직인 쪽의 방향으로 특정한 방향을 가짐을 알 수 있다. 열처리시간이 60분 이하일 경우 FeSi초미세결정립과 잔류비정질의 초미세자기장의 방향은 리본면쪽, 60분 이상일 경우 FeSi초미세결정립의 초미세자기장의 방향은 무질서하게 분포되지만 잔류비정질의 초미세자기장의 방향이 리본면에 수직인 쪽을 향하는 특정한 방향을 가져 자기이방성의 효과가 증가하여 연자기적 성질이 저하될 것으로 예상된다. 따라서 열처리시간이 60분일 경우 FeSi초미세결정립과 잔류비정질의 초미세자기장의 방향이 모두 무질서하게 분포되어 자기이방성의 효과가 최소가 되는 550°C 부근에서 60분 열처리될 때 가장 우수한 연자기적 특성을 나타낸다고 판단된다 [19]-[21].

4. 결정화의 운동학적 고찰

결정화된 시료의 Mössbauer subspectrum의 열처리시간에 따른 공명흡수면적의 변화로부터 비정질의 결정화과정에 대한 운동학적 고찰이 가능하다. 따라서 FeSi 초미세결정립과 Cu-cluster의 subspectrum으로 부터 이들 두 상에 대한 속도론적 고찰을 하였다. III-2절에서, 10분 열처리의 경우 FeSi초미세결정립, Cu-cluster 및 잔류비정질이 차지하는 면적비는 49.1 : 2.7 : 48.2로서 이미 상당한 양의 결정화가 이루어졌음을 볼 수 있다. 그리고 120분 이후 면적비는 약 81 : 5 : 14로서 Cu-cluster는 증가되었으며, 잔류비정질의 상당한 부분이 새로운 FeSi초미세결정립으로 결정화되었음을 알 수 있다.

이와같이 등온열처리에 의해 비정질이 결정질로 변환될 때 결정화과정의 운동학적 고찰은 보통 정상상태의 확산론으로 유도된 Johnson-Mehl-Avrami방정식으로 기술된다.

$$\xi(t) = \frac{A_{\text{cryst}}(t)}{A_{\text{max}}} = 1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)^n} \quad (1)$$

(1)식에서 $\xi(t)$ 는 Mössbauer 분광실험에서 비정질이 결정질로 변환될 때 특정 결정상의 최종공명흡수면적 (A_{max})에 대한 열처리시간 t 후 변환된 결정상의 공명흡수면적($A_{\text{cryst}}(t)$)의 비이며, t_0 는 잠복기, τ 는 특성시간, n 은 Avrami지수이다. 최종공명흡수면적은 FeSi초미세결정립의 경우 82.6%, Cu-cluster의 경우는 4.9%이

다. (1)식으로 계산된 $FeSi(DO_3)$ 초미세결정립, Cu-cluster 및 총결정상에 대한 결정화거동인자를 표 II에 나타내었다. Cu-cluster의 잠복기는 0.8 분, $FeSi$ 초미

Table II. Calculated Johnson-Mehl-Avrami parameters.

	total crystalline	Fe-Si grain (DO_3)	Cu-cluster (fcc)
n	0.52	0.51	0.65
t_0 (min)	2.3	2.4	0.8
τ (min)	8.6	8.3	13.2

세결정립의 잠복기는 2.4 분으로서 Cu-cluster가 $FeSi$ 초미세결정립보다 먼저 생성됨을 확인하였다.

결정립이 형성되는데 필요한 활성화에너지 E_0 는 (2)식으로 계산된다.

$$E_0 = -k T \ln \frac{f}{f_0} \quad (2)$$

(2)식에서 f 는 핵생성률 및 핵성장률에 대한 진동수로서 $f = \tau^{-n} = f_0 e^{-E_0/KT}$ 이며, k 는 Boltzmann 상수 그리고 T 는 시료의 절대온도이다. f_0 는 Debye 진동수(10^{13} Hz)로 가정하였다. 표 II의 값을 이용하여 계산한 결과 핵생성률 및 핵성장률에 대한 진동수 f 는 0.042 Hz($FeSi$ 초미세결정립), 0.013 Hz(Cu-cluster); 활성화에너지는 2.35 eV($FeSi$ 초미세결정립), 2.44 eV (Cu-cluster); Avrami지수 n 은 0.51($FeSi$ 초미세결정립), 0.65(Cu-cluster)이었다. Avrami지수 n 은 핵생성과정(n_n)과 핵성장과정(n_g)의 합($n = n_n + n_g$)으로 기술되며, 핵생성과정인 경우 $0 \leq n_n \leq 1$, 핵성장과정인 경우는 $1 \leq n \leq 3$ 사이의 값을 가지므로 n 이 0.51 ~ 0.65의 값을 가짐은 이 시료가 결정화될때 정상상태의 결정화거동을 하지 않음을 의미한다. 그러나 Johnson-Mehl-Avrami방정식이 정상상태에서의 균일핵생성 및 성장에 대해 유도되었으며, 이 경우에 국한하여 결정화거동을 잘 기술할 수 있는 것에 주목한다면 앞으로 초미세결정립합금의 결정화 과정에 대한 논의가 필요하다[10], [11].

5. $FeSi$ 초미세결정립의 Si 함량의 열처리시간 의존성

이원계 이상의 합금에서 조성에 따른 구분되는 특정 주변환경을 갖는 Fe원자수의 비율은 이항분포로 주어진다 [5], [12]. $Fe_{100-x}Si_x(DO_3)$ 합금내 모든 격자위치에서 Fe원자에 대한 되튐없음확률이 같다고 가정하면, 특정 주변환경을 갖는 Fe원자의 존재비는 각 subspectrum의 공명흡수면적에 비례하므로 $FeSi$ 초미세결정립의 Si함량

은 $F1, F2, F3, F4$ 및 $F5$ 의 공명흡수면적의 상관관계로부터 계산되며, 결과를 표 III에 나타내었다.

Table III. Calculated Si contents in $Fe_{100-x}Si_x$ grain.

annealing time (min)	0	10	30	60	120	240	960
x (at.%)	18.3	22.1	21.5	21.4	21.2	21.3	21.2

생성된 $FeSi$ 초미세결정립의 Si함량은 21.2 ~ 22.1 at. %로서 DO_3 구조를 갖는 영역(12 ~ 25 at. %)내에 있음을 알 수 있다. 이 $FeSi$ 초미세결정립은 원래의 비정질상태의 Si함량인 18.3 at. %에서 10분 열처리시 22.1 at. %로 크게 증가한 후 감소한다. 열처리시간에 따른 Si함량의 감소현상은 다음 실험식으로 기술된다.

$$C_{Si}(t) = C_{eq} + (C_{max} - C_{eq}) \frac{T_c}{t}, \quad (t \geq T_c) \quad (3)$$

(3)식에서 C_{eq} 는 장시간 열처리되어 평형상태에 도달한 $FeSi$ 초미세결정립의 Si함량이다. C_{max} 는 시간 T_c 후 최초 형성된 $FeSi$ 초미세결정립이 갖는 최대 Si함량이다. (3)식에서 T_c 는 III-4절에서 Johnson-Mehl-Avrami방정식으로 계산된 $FeSi$ 초미세결정립의 잠복기 t_0 와 같게 두어 계산한 결과 $C_{eq} = 21.2$ at. %, $C_{max} = 24.9$ at. %를 얻었으며 이 관계를 그림 6에 나타내었다.

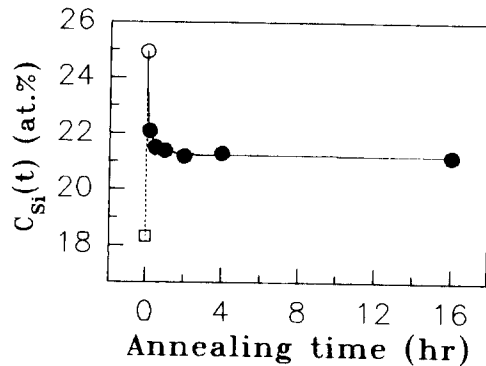


Fig. 6. The change of the Si contents, $C_{Si}(t)$, of the $FeSi$ nanocrystalline with annealing time.

● : Si content in experiment
○ : expected Si content at 2.4 minu

따라서 비정질 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$ 합금이 등온열처

리될 때 552 °C에서 2.4분 정도 경과한 후 FeSi초미세결정립이 형성되며 이때 조성은 $Fe_{75.1}Si_{24.9}$ 로 추정된다. 초기에 형성된 FeSi초미세결정립의 높은 Si함량은 다음과 같이 해석될 수 있다. Cu-cluster가 형성되면 Cu-cluster 주변의 비정질기지는 Si/(Fe + Si)비가 원래의 비정질 상태보다 큰 값을 갖게되며 이에따라 Si/(Fe + Si)비가 큰 FeSi결정핵의 생성을 용이하게 해 준다고 생각된다. 열처리시간이 길어짐에따라 생성된 FeSi초미세결정립의 Si함량은 그림 6에 나타난 바와 같이 감소하지만 60분 이후 Si함량은 거의 일정하다. 이 사실은 FeSi초미세결정립의 초미세자기장이 Si함량이 감소하는 60분 까지는 감소하고, Si함량이 일정한 60분 이후는 일정하다는 사실과 일치한다.

IV. 결 론

비정질 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$ 합금을 단물급속응고장치로 제작하고, 열처리시간에 따른 결정화거동을 조사하기 위해 결정화 종료온도인 552 °C에서 10, 30, 60, 120, 240, 960분 동안 각각 열처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 생성된 상은 DO_3 구조를 갖는 FeSi초미세결정립과 Cu-cluster이며, 비정질상과 공존한다.
2. Cu-cluster가 FeSi초미세결정립보다 이른 시간에 형성되는 것으로 판단된다.
3. Cu-cluster의 형성은 비정질기내 Si/(Fe + Si)비를 증가시킴으로 생성 초기의 FeSi초미세결정립의 Si함량은 비정질의 경우에 비해 훨씬 높다.
4. 552 °C의 등온열처리에서 연자기적특성이 가장 우수하게되는 열처리시간은 FeSi초미세결정립과 잔류비정질의 초미세자기장의 방향이 모두 무질서하게 분포되는 60분임을 알았다.
5. Avrami지수 n 이 1 보다 적은값을 가졌으며, 이는 본 시료가 비정상상태의 결정화거동을 하는 것으로 보인다.
6. 60분 열처리후 FeSi초미세결정립과 잔류비정질의 체적분율이 미소하게 변화함에도 잔류비정질의 초미세자기장의 감소는 잔류비정질내 Nb, B원자의 존재비의 증가에 기인된다.
7. 60분 이전의 열처리에서 FeSi초미세결정립의 Si함량의 감소는 이 구간에서 초미세자기장의 증가와 일치된다.

참 고 문 헌

- [1] N. Kataoka, A. Inoue, T. Masumoto, Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, Jpn. J. Appl. Phys., **28**(10), L1820(1989).
- [2] M. Fujinami, Y. Hashiguchi and T. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., **29**(3), L477(1990).
- [3] O. Kohmoto, K. Haneda and T. Choh, Jpn. J. Appl. Phys., **29**(8),L1460(1990).
- [4] J. Jiang, T. Zemcik, F. Aubertin and U. Gonser, J. Mater. Sci. Lett., **10**, 763(1991).
- [5] G. Rixecker, P. Schaaf and U. Gonser, J. Phys. : Condens. Matter, **4**, 10295(1992).
- [6] Y. Z. Zhang, H. J. Jin and G. Q. Xu, Hyperfine Interact., **69**, 565(1991).
- [7] H. J. Jin, Y. Z. Zhang and G. Q. Xu, Hyperfine Interact., **69**, 581(1991).
- [8] I. Brovko, P. Petrovic, M. Zatroch and T. Zemcik, Hyperfine Interact., **69**, 529(1991).
- [9] T. Zemcik, Y. Jiraskova, K. Zaveta, D. Eckert, J. Schneider, N. Mattern and D. Hesske, Mater. Lett., **10**(7, 8), 313(1991).
- [10] G. Hampel, A. Pundt and J. Hesse, J. Phys. : Condens. Matter, **4**, 3195(1992).
- [11] A. Pundt, G. Hampel and J. Hesse, Z. Phys. B : Condens. Matter, **87**, 65(1992).
- [12] M. Knobel, R. S. Turtelli and H. R. Rechenberg, J. Appl. Phys., **71**(12), 6008(1992).
- [13] J. W. Christian (edited by R. W. Chan), Physical Metallurgy, North-Holland Publ. Co., London(1970) p. **471**.
- [14] M. Arita, S. Nasu and F. E. Fujita, Trans. Jpn. Inst. Metals, **26**, 710(1985).
- [15] M. B. Stearns, Phys. Rev., **129**(3), 1136(1963).
- [16] A. M. van der Kraan and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. B, **27**(5), 2693(1983).
- [17] C. L. Chien, S. H. Liou, D. Kofalt, Wu Yu, T. Egami and T. R. McGuire, Phys. Rev. B, **33**(5), 3247(1986).
- [18] K. Sumiyama, T. Yoshitake and Y. Nakamura, Trans. Jpn. Inst. Metals, **26**(4), 217(1985).
- [19] K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, A. Inoue and T. Sakurai, Acta Metall. Mater, **40**(9), 2137(1992).
- [20] K. Hono, J. L. Li, Y. Ueki, A. Inoue and T. Sakurai, Appl. Surf. Sci., **67**, 398(1993).
- [21] 문철희, 김상주, 대한금속학회지, **31**(4), 452(1993).

[1] N. Kataoka, A. Inoue, T. Masumoto, Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, Jpn. J. Appl.

Mössbauer Effect Studies on Nanocrystalline $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ Alloy

Young Nam Shin

Department of Physics, Taegu University, Keyungsan 713-714

Jae Gyeong Kim

Department of Physics Education, Taegu University, Keyungsan 713-714

Jae Suk Yang, Ick Han Cho, and Sin Giu Kang

Department of Physics, Yeungnam University, Keyungsan 712-749

(Received 31 January 1994, in final form 4 March 1994)

The crystallization behavior of the amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ alloy with isothermal annealing at 552 °C was studied by Mössbauer spectroscopy. The amorphous phase was revealed to coexist together with DO_3 -FeSi nanocrystalline and Cu-cluster in annealed alloys by Mössbauer spectrum analysis. At the early stage of crystallization, Si content of FeSi is high due to the creation of Cu-cluster, and decreases with annealing until 60 minutes, which results in the increase in the mean hyperfine field of FeSi, and thereafter keeps constant. After 60 minutes, the decrease in the mean hyperfine field of the residual amorphous, in spite of a slight change in the volume fraction of the FeSi and the residual amorphous, is caused by the increase in the content of Nb and B in residual amorphous phase. Both directions of the hyperfine field, those of the FeSi and the residual amorphous, become randomly oriented in about 60 minutes. For FeSi and Cu-cluster, the Avrami exponents are 0.51 and 0.65, the activation energies are 2.35 eV and 2.44 eV, and the incubation times are 2.4 minutes and 0.8 minutes respectively. Earlier formation of Cu-cluster than that of FeSi is coincidence with the fact that Cu atom promotes the nucleation of the FeSi.