

# 초미세결정립 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$ 합금의 뫼스바우어 효과 연구

김재경

대구대학교 물리교육과, 경산시 713-714

신영남

대구대학교 물리학과, 경산시 713-714

양재석

영남대학교 물리학과, 경산시 712-749

(1995년 8월 14일 받음, 1995년 10월 19일 최종수정본 받음)

비정질  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$  리본을 DSC 곡선상의 최초 발열반응 전 후의 온도인 500 °C 및 552 °C에서 열처리 하여 열처리 시간에 따른 초미립상의 생성 과정을 뫼스바우어 분광법으로 분석하였다. 열처리된 시료에 생성된 결정상은 대부분  $DO_3$  Fe-Si이었으며, t- $Fe_3B$ 로 추정되는 강자성상도 소량 확인되었으며, 비정질상도 잔류하여 공존함을 확인하였다.  $DO_3$  Fe-Si내의 Si 조성 즉,  $Si/(Fe + Si)$ 는 500 °C 60분 열처리에서 0.218이었으며, 552 °C 10분 열처리에서 0.222이었다. 열처리 시간이 120분이 될 때까지 이들 두 값은 감소한 후 계속된 열처리에서 0.210으로 거의 일정하게 유지되었다. 열처리 시간에 따른 Si 조성의 변화는 초미세자기장과 이성질체이동의 변화를 유발시킨 것으로 분석할 수 있었다. 즉, Fe-Si의 평균초미세자기장의 증가와 평균이성질체이동의 감소는 Si 조성의 증가에 기인됨을 알 수 있었다. 잔류비정질의 체적분율은 열처리 초기에 급격히 감소하여 500 °C와 552 °C 둘 다의 열처리 온도에서 120분 이후 거의 일정해진다. 120분 이후 Fe-Si와 잔류비정질의 체적분율의 미소한 변화에도 불구하고 잔류비정질의 평균초미세자기장의 현저한 감소는 잔류비정질내의 Nb와 B 원소의 양의 증가에 기인된다. 결정질의 체적분율은 예측과는 달리 500 °C에서 180분 열처리될 경우 81 %, 552 °C에서 960분 열처리될 경우 77 %이었다.

## I. 서 론

Yoshizawa 등[1]에 의해 개발된 비정질 Fe-Cu-Nb-Si-B 합금은 열처리 조건이 적당하게 수행될 때 Co기 비정질 합금과 거의 필적할 만한 우수한 연자기적 특성을 갖는다는 사실이 보고된 이래 이 새로운 재료가 갖는 독특한 연자기적 특성을 규명하기 위한 연구가 많이 수행되고 있으나, 아직 이 현상을 설명할 수 있는 물리적 원인은 명백히 규명되고 있지 못하다. 뫼스바우어 분광법은 이러한 초미세결정립 합금의 물성 조사에 우수한 연구 수단이 되어 다수의 연구 결과가 보고되고 있다[2~25].

본 연구는 비정질  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$  합금의 결정화 곡선에서 최초 발열반응이 시작되기 전과 직후의 온도에서 등은 열처리된 시료들로부터 석출되는 결정상을 뫼스바우어 분광 실험으로 확인하고 주된 결정화 석출물인 Fe-Si의 Si 조성의 열처리 시간 의존성을 살펴보았다. Si 조성과 Fe-Si의 평균초미세자기장과 평균이성질체이동 사이의 상호관계 및 이들 두 열처리 온도에서 최종 평형상의 Fe-Si의 조성은 어떠한가를 파악하였다. 아울러 잔류비정질의 평균초미세자기장과 잔류비정질의 조성 그리

고 체적분율 사이의 관계를 조사하였다.

## II. 실험

비정질  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$ (at.%) 합금을 단롤금속 용고장치로 제작하였다. 제작된 비정질 리본은 두께 20  $\mu$ m, 폭 2 mm이다. 비정질 형성 여부는 Fig. 1에 보여지는 X-선 회절 무늬와 뫼스바우어 스펙트럼으로 확인하였다.

Fig. 1(a)의  $CuK\alpha$  복사선을 사용하여 측정된 X-선 회절 무늬에서 나타나는 선폭이 넓은 두 개의 할로상은 제작된 리본이 비정질임을 보여준다. 뫼스바우어 스펙트럼의 측정은  $^{57}Co/Rh$  선원을 사용하여 실온에서 투과형 방법으로 측정하였고,  $\alpha$ -Fe를 기준으로 속도 눈금을 매겼다. Fig. 1(b)와 같은 선폭이 넓은 6개의 공명흡수선으로 구성된 뫼스바우어 스펙트럼은 제작된 리본이 비정질임을 나타낸다.

비정질 리본은 10 °C/min의 승온속도로 실온에서 부터 560 °C까지의 시차주사열량분석 곡선을 측정하였으며, Fig. 2와 같이 단일 발열 과정만 나타내었다.

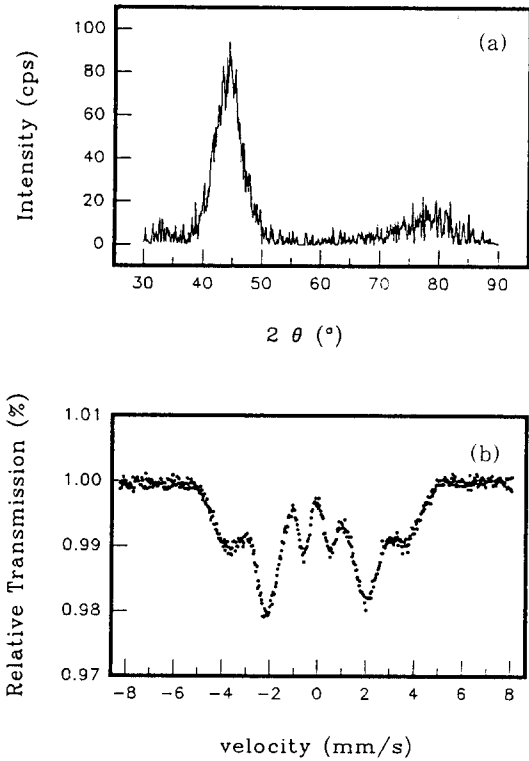


Fig. 1. The X-ray diffraction pattern (a) and Mössbauer spectrum (b) of the as-quenched amorphous  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$  alloy.

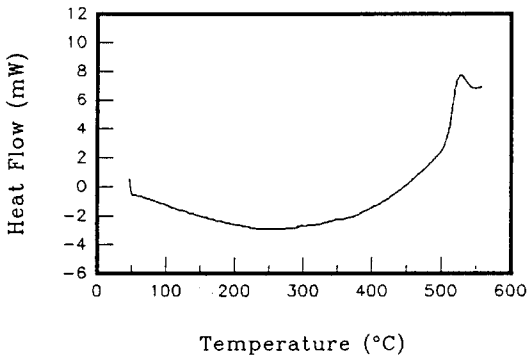


Fig. 2. The differential scanning calorimetry rocking curve of the as-quenched amorphous  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$  alloy.

발열반응의 시작 온도는 511 °C, 정점 온도는 526 °C 그리고 종료 온도는 552 °C이며, 발열량은 233 kJ / mol 이었다. 시료의 등온 열처리에 따른 결정화 거동을 조사

하기 위하여 500 °C에서 각각 60, 90, 120, 180분 그리고 552 °C에서 각각 10, 30, 60, 120, 240, 960분 동안 열처리시킨 시료들을 뫼스바우어 분광법으로 분석하였다.

### III. 결과 및 논의

#### 1. 뫼스바우어 스펙트럼 분석

Fig. 3, 4는 500 °C 및 552 °C에서 등온 열처리된 시료의 뫼스바우어 스펙트럼이다.

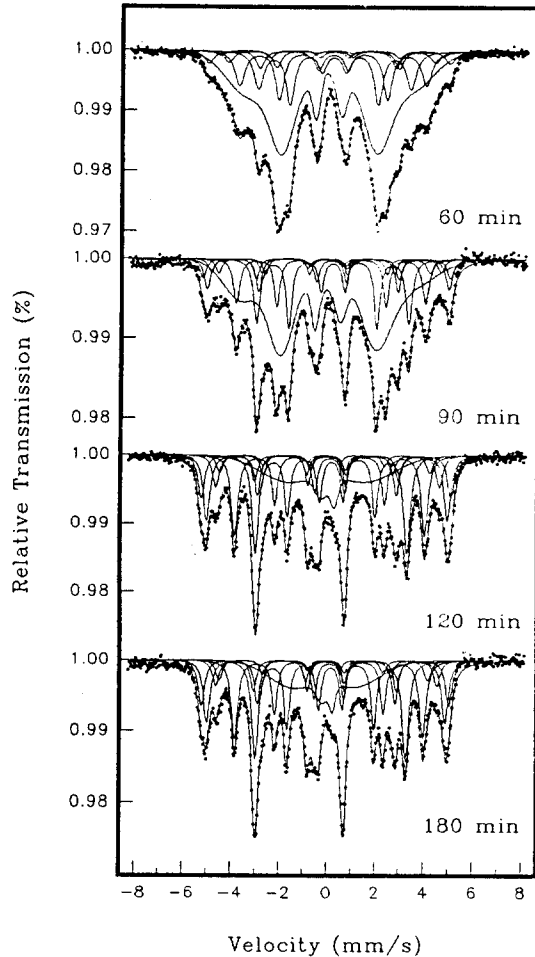


Fig. 3. Mössbauer spectra of  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$  alloy annealed for different time at a temperature of 500 °C.

500 °C에서 열처리된 시료의 스펙트럼은 60분 열처리에서 날카로운 돌출부가 조금씩 돌아나기 시작하여 열처리 시간이 길어짐에 따라 돌출된 흡수선 들은 점차 커지

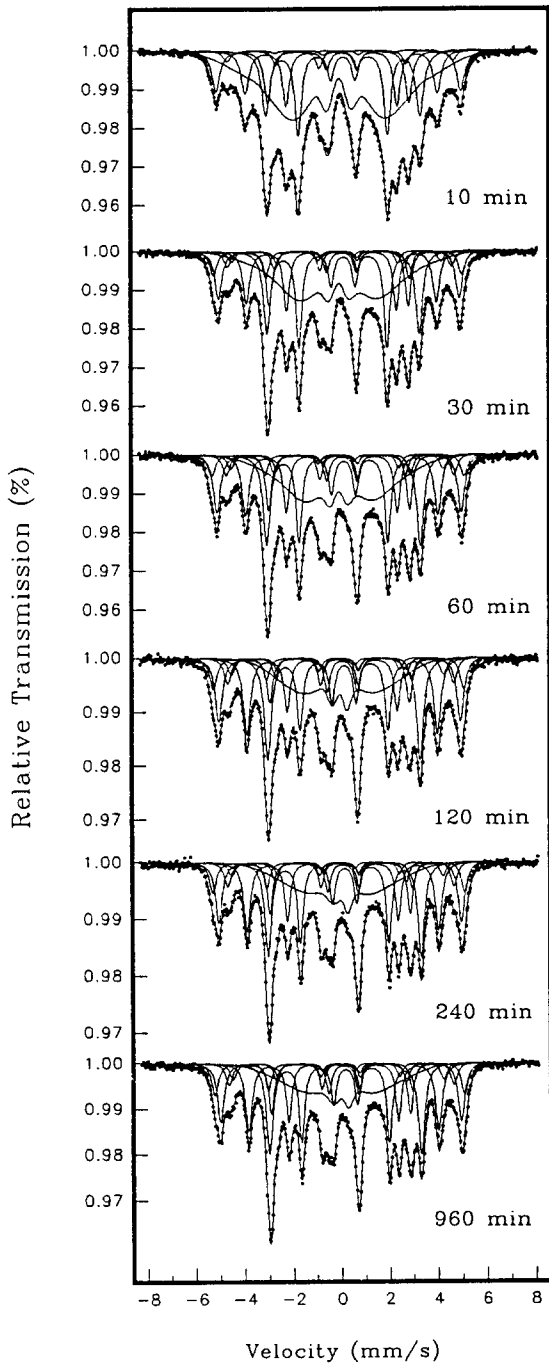


Fig. 4. Mössbauer spectra of  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$  alloy annealed for different time at a temperature of 552 °C.

면서 풀이 깊어진 다음 120분 이후 거의 평형 상태에 이르고 있다. 날카로운 공명흡수선은 비정질 시료의 결정화

가 이미 체적 전체에 걸쳐 진행되었음을 의미한다. 열처리된 시료들의 스펙트럼은  $\pm 6$  mm/s 안쪽의 전 속도 영역에 걸쳐, 투과도가 0.005 % 이상(최대 흡수 강도의 20 % 이상) 기준선 아래에 쳐져 있다. 이것은 비정질상의 스펙트럼과 결정질이 나타내는 특정 초미세자기장을 갖는 공명흡수선이 중첩된 현상으로 보여진다. 552 °C에서 열처리된 시료들에서도 이와 동일한 경향을 보여준다. 따라서 모든 시료는 결정상과 비정질상이 공존한다고 보아야 하고, 스펙트럼은 특정 초미세자기장을 갖는 결정질 뿐 만 아니라 초미세자기장이 연속적으로 분포하는 비정질을 동시에 가정하여 분석되어야 한다. 분석된 초미세인자는 Table I, II에 제시하였다.

Table I. Mössbauer hyperfine parameters of  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$  alloy annealed for different time at a temperature of 500 °C.

phase	hyperfine subpectrum parameters	annealing time, $T_a$ (min)				
		60	90	120	180	
crystalline phase	$H$ (kOe)	C1	·	318.4	320.8	318.8
		C2	310.1	311.1	309.4	306.9
		C3	287.3	295.7	287.7	284.9
		C4	266.2	272.1	270.2	268.8
		C5	240.8	243.9	244.8	242.7
		C6	196.7	196.4	195.5	194.2
	$\Delta$ (%)	C1	·	10.5	12.9	13.8
		C2	12.5	16.4	19.4	19.0
		C3	5.1	7.4	9.6	7.9
		C4	11.8	7.7	5.3	6.2
		C5	33.9	23.8	23.8	23.4
		C6	36.7	34.2	28.9	29.6
$H_{mean}^{crystal}$ (kOe)		238.7	252.5	258.4	256.0	
$\delta_{mean}^{crystal}$ (mm/s)		0.23	0.15	0.15	0.14	
$\Delta_{mean}^{crystal}$ (mm/s)		-0.01	-0.01	0.00	0.00	
$\Delta^{crystal}$ (%)		43.22	47.04	77.65	80.67	
residual	$H_{mean}^{crystal}$ (kOe)	198.4	195.6	114.1	95.3	
	$\delta_{mean}^{crystal}$ (mm/s)	0.03	-0.04	0.09	0.04	
amorphous phase	$\Delta_{mean}^{crystal}$ (mm/s)	-0.04	-0.10	-0.00	-0.04	
	$\Delta^{crystal}$ (%)	56.78	52.96	22.35	19.33	

Table II. Mössbauer hyperfine parameters of Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>16.5</sub>B<sub>6</sub> alloy annealed for different time at a temperature of 552 °C.

phase	parameters subspectrum	annealing time, T <sub>a</sub> (min)							
		10	30	60	120	240	960		
H(kOe)	C1	·	318.0	322.5	320.7	322.4	320.0		
	C2		313.0	308.1	312.3	309.5	310.8	308.6	
	C3		288.4	287.2	291.0	289.4	289.7	288.3	
	C4		264.2	268.4	272.0	272.0	270.5	270.4	
	C5		246.0	243.5	246.0	244.4	245.6	244.0	
	C6		197.9	195.3	197.1	195.7	196.5	195.2	
crystalline phase	Δ (%)	C1	·	10.5	8.2	10.0	10.7	11.2	
		C2		25.2	20.5	21.8	20.2	20.6	20.4
		C3		6.7	6.9	7.9	8.2	8.4	7.8
		C4		1.3	4.8	5.5	5.4	4.8	5.8
		C5		26.7	22.2	22.8	24.2	23.6	23.5
		C6		40.0	35.2	33.8	32.0	31.8	31.3
residual	amorphous phase	H <sub>mean</sub> <sup>crystal</sup> (kOe)	246.8	251.7	255.2	254.8	256.6	255.4	
		δ <sup>crystal</sup> (mm/s)	0.20	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16	
		Δ <sup>crystal</sup> (mm/s)	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	
		Δ <sup>crystal</sup> (%)	51.68	65.57	69.55	75.80	76.25	76.69	
		H <sub>mean</sub> <sup>crystal</sup> (kOe)	185.4	156.3	135.1	115.1	114.3	118.7	
		δ <sup>crystal</sup> (mm/s)	0.12	0.14	0.10	0.11	0.11	0.09	
amorphous phase	Δ <sup>crystal</sup> (mm/s)	0.02	0.04	0.03	0.01	-0.03	0.01		
	Δ <sup>crystal</sup> (%)	48.32	34.43	30.45	24.20	23.75	23.31		

Table I, II에서 C1, C2, C3, C4, C5, 및 C6는 결정화 과정 중에 석출되는 결정상에 대응하는 피스바우어 부스펙트럼이며, 일련번호는 초미세자기장(H)의 크기 순으로 붙였다. H, δ, Δ, A는 초미세자기장, 이성질체이동, 전기사중극자분열 및 공명흡수면적이다. 첨자 *crystal* 및 *residual*은 각각 결정상 및 잔류비정질을 의미하며, *mean*은 평균값을 뜻한다.

## 2. 피스바우어 초미세인자

### 1) 결정화 과정에서 석출되는 결정상

Fig. 3, 4의 날카로운 공명흡수선들은 초미세자기장이 195, 245, 270, 290, 310 및 320 kOe 정도인 5, 6개의

6중선으로 분명하게 분리된다. 이와 같은 공명흡수선들은 열처리 온도와 열처리 시간에 무관하게 거의 같은 속도에 위치하므로 석출된 결정상의 구성 원소와 구성 원소의 비가 크게 변하지 않는 것으로 볼 수 있다. 본 합금에서 Fe와 Si는 가장 많은 구성 비율을 차지하므로 우선 석출된 결정상을 Fe-Si로 가정하여 다음과 같이 분석하였다.

Si의 조성이 약 10 at.% 이하일 경우 Si 원자는 bcc Fe 구조의 Fe 자리에 치환되며, 이때 Si 원자들은 무질서하게 위치한다. 이 경우 하나의 Fe 원자에 최인접하는 Fe 원자수(nnFe)는 0 ~ 8개가 가능하며, 이 중에서 6, 7 및 8 nnFe 배위 확률이 가장 크다. 이들 배위에 의한 초미세자기장은 대략 277 kOe (6 nnFe), 305 kOe (7 nnFe) 및 331 kOe (8 nnFe)이다[26, 27]. Table I, II에서 초미세자기장이 310 kOe 정도인 C2 부스펙트럼은 bcc Fe-Si의 7 nnFe를 갖는 흡수선으로 간주될 수 있으나, 8 nnFe 배위를 갖는 330 kOe인 공명흡수선이 없다. 따라서 본 합금의 결정화 석출물이 무질서한 bcc 구조의 Fe-Si계가 아님은 분명하다.

Si/(Fe + Si)비가 0.183임으로 Fe-Si 이원계 상도 [28]에서 DO<sub>3</sub> 구조를 갖는 영역에 위치한다. 따라서 본 조성의 합금이 500 ~ 550 °C 사이의 온도에서 열처리될 경우 DO<sub>3</sub> 구조를 갖는 Fe-Si가 석출될 가능성이 매우 높다. 완전한 질서를 갖춘 DO<sub>3</sub> 구조의 Fe<sub>3</sub>Si인 경우 Fe 원자가 놓일 수 있는 결정학적 위치는 A 및 D 위치가 있다. A 및 D 위치에서의 초미세자기장은 H<sub>A</sub> = 200 kOe, H<sub>D</sub> = 310 kOe이다[27, 29, 30]. 그러므로 초미세자기장이 196 kOe 및 310 kOe인 공명흡수선 C2와 C6는 A 및 D 위치에 의한 것으로 판단된다. 초미세자기장이 196 ~ 310 kOe 사이에 있는 공명흡수선들은 다음과 같이 해석된다. Si 조성이 15 ~ 25 at.%일 경우 DO<sub>3</sub> 구조의 B 위치에 있는 Si 원자는 Fe 원자로 치환되므로 A 위치는 4 nnFe (A<sub>4</sub> 위치) 이외에도, 5 ~ 8 nnFe (A<sub>5</sub> ~ A<sub>8</sub> 위치)의 배위 확률이 가능하다. 이들 중 A<sub>7</sub> 및 A<sub>8</sub> 위치의 초미세자기장은 D 위치의 초미세자기장과 구분되기 매우 힘들며, 그 확률도 아주 적기 때문에 A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub>와 A<sub>6</sub> 배위의 부스펙트럼만이 뚜렷하게 분리된다[26]. 상기한 Si 조성 영역에서 이들 A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub> 및 A<sub>6</sub> 위치의 초미세자기장은 대략 195, 245 및 285 kOe를 갖는다[26, 27]. 그러므로 Table I, II에서 초미세자기장의 크기가 대략 196 kOe (C<sub>6</sub>), 244 kOe (C<sub>5</sub>) 및 289 kOe (C<sub>3</sub>)인 부스펙트럼은 DO<sub>3</sub> 구조의 Fe-Si의 A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub> 및 A<sub>6</sub> 위치에 의한 것으로 볼 수 있다. 아울러 DO<sub>3</sub> 구조의 Fe<sub>3</sub>Si의 D 위치의 8개의 최인접 원자는 모두 Fe이고 (8 nnFe), 6개의 차인접 원자는 모두 Si이다 (6 nnnSi). Si 조성이 25 at.% 이하인 경우,

부가적으로 나타나는  $A_5 \sim A_8$  위치로 인하여  $D$  위치의 차인점은 6 nnnSi 이하의 배위가 가능하여 nnnFe 수에 따라 310 kOe 이상의 초미세자기장을 갖는 공명흡수선이 함께 나타난다. 따라서 초미세자기장이 320.0 kOe ( $C_1$ ) 및 310.0 kOe ( $C_2$ )는  $DO_3$  구조의 Fe-Si의 nnnFe 수의 차이에 기인되는  $D$  위치에 의한 것으로 볼 수 있다. 이와 같은 근거에 의해 Table I, II의 부스펙트럼  $C_1, C_2, C_3, C_5$  및  $C_6$ 는  $DO_3$  구조의 Fe-Si에 의한 공명흡수선들임을 알 수 있다.

한편,  $C_4$ 는 체적분율은 5% 이하이고 초미세자기장은 269 kOe, 이성질체이동과 전기사중극자분열이 거의 0 mm/s에 가까운 강자성상으로  $DO_3$  Fe-Si의 공명흡수선은 아니다. 석출 결정상이 Fe와 이원계를 구성한다면 비정질  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$  합금의 석출물은 Fe-Si 외에도 Fe-Nb, Fe-B 및 Cu cluster가 가능하다. 그러나 Fe-Nb는 상자성상이므로 이 결정상은 Fe-B 계중 t- $Fe_3B$ 로 추정되며 앞으로의 연구 과제로 남겨 둔다.

따라서 비정질  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$  합금이 결정화 곡선의 발열 과정이 시작되기 전(500 °C)과 직후(552 °C)의 온도에서 등은 열처리될 때 석출되는 결정상은, 열처리 시간에 관계없이, 대부분  $DO_3$  Fe-Si이고 그 외의 결정상도 소량 석출된다.

2)  $DO_3$  Fe-Si의 Si 조성과 잔류비정질의 백분율 조성

본 절에서는 공명흡수면적으로부터 석출된 Fe-Si 상의 Si 조성을 구하고 이로부터 잔류비정질의 조성을 결정하고자 한다.

이원계 이상의 합금에서 조성에 따른 구분되는 특정 주변 환경을 갖는 Fe 원자수의 비율은 이항분포로 주어진다. Fe-Si ( $DO_3$ ) 합금내 모든 격자 위치에서 Fe 원자에 대한 되튀없을 확률이 같다고 가정하면, 특정 주변 환경을 갖는 Fe 원자의 존재비는 각 부스펙트럼의 공명흡수면에 비례하므로 이를 이항분포에 적용함으로써 석출된 Fe-Si의 Si 조성을 계산할 수 있다. 본 연구에서는  $A_4$ 의 면적으로부터 Si 조성을 계산하여 Fig. 5에 각 열처리 온도의 열처리 시간 의존성을 보였다.

552 °C 열처리에서 석출된 Fe-Si의 Si 조성은 10분 열처리시 22.2 at.%에서 30분 21.7 at.%, 60분 21.3 at.%으로 감소한 후 120분 이후 21 at.%로 거의 일정한 값을 갖는다. 결정화 초기의 높은 Si 조성을 갖는 것은 다음과 같이 해석된다. 저자등[31]은 앞선 연구에서 Fe-Si 초미세결정립이 형성되기 전에 Cu cluster가 먼저 형성되어 Fe-Si 결정핵의 생성을 용이하게 할 것으로 분석한바 있다. 또 Hono 등[32, 33]은 비정질  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$

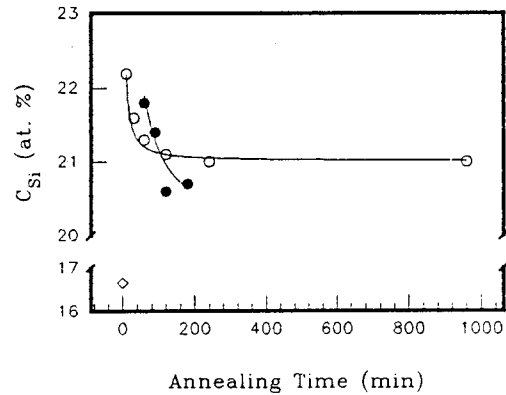


Fig. 5. The Si contents in  $DO_3$  Fe-Si with annealing time at two different annealing temperatures. ● : 500 °C, ○ : 552 °C, ◇ : as-quenched state.

합금을 결정화 시작 온도 보다 50 °C 낮은 450 °C에서 60분 열처리한 시료의 원자프로브전계이온현미경 (APFIM) 실험에서 생성된 Cu cluster는 40 ~ 60 at.% Fe가 포함된 FCC 구조임을 밝힌바 있다. 따라서 Cu cluster가 형성되면 Cu cluster 주변의 비정질 영역의 Si/(Fe + Si) 비가 원래의 비정질보다 큰 값을 갖게 되어 곧 이어 생성된 Fe-Si 초미세결정립은 높은 Si 조성을 갖게 된다. 그 이후의 계속되는 Fe-Si 결정립의 생성은 비정질 영역 내의 Si 조성을 계속 감소시키게 되어 이 비정질 영역으로부터 생성되는 Fe-Si 결정립의 Si 조성이 감소하는 결과를 초래하게 된다. 500 °C 열처리에서도 석출된 Fe-Si의 Si 조성의 열처리 시간 의존성은 비슷한 거동을 보인다. 즉 결정화 초기의 높은 Si 조성에서 계속된 열처리를

Table III. Calculated chemical compositions of the residual amorphous phase.

$T_i$ (min)	Residual Amorphous Phase Composition	
	$T_A = 500$ °C	$T_A = 552$ °C
0	$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_{10.0}$	
10		$Fe_{69.4}Cu_1Nb_{3.9}Si_{11.1}B_{11.7}$
30		$Fe_{65.7}Cu_{2.6}Nb_{7.8}Si_{8.3}B_{15.6}$
60	$Fe_{70.5}Cu_{1.7}Nb_{5.0}Si_{12.9}B_{10.1}$	$Fe_{63.9}Cu_{2.8}Nb_{8.6}Si_{7.6}B_{17.1}$
90	$Fe_{68.5}Cu_{1.8}Nb_{5.4}Si_{12.6}B_{10.7}$	
120	$Fe_{38.4}Cu_{3.6}Nb_{10.7}Si_{16.0}B_{21.3}$	$Fe_{60.5}Cu_{3.4}Nb_{10.2}Si_{5.3}B_{20.4}$
180	$Fe_{36.5}Cu_{4.0}Nb_{11.9}Si_{14.0}B_{23.8}$	
240		$Fe_{61.1}Cu_{3.4}Nb_{10.3}Si_{5.3}B_{20.7}$
960		$Fe_{59.8}Cu_{3.5}Nb_{10.5}Si_{5.3}B_{20.9}$

Si 조성이 감소한 후 일정한 값으로 수렴한다. 따라서 상기의 Fe-Si의 Si 조성의 시간 의존성으로 미루어 본 비정질 시료가 발열반응 전 후의 온도에서 등은 열처리될 때, Fe-Si 결정립의 생성 역학은 유사하며 동종이형(poly-morphous)의 결정화 과정이 아님이 명백하다.

상기한 Fe-Si의 Si 조성과 공명흡수면적으로부터 잔류 비정질의 Si 조성을 구하여 Table III에 나타내었다. 이때 결정상과 잔류비정질상의 퇴됨없을확율은 같게 두었다.

결정화가 진행되면서 잔류비정질 내의 Fe와 Si 원소의 조성은 열처리 전의 비정질의 조성보다 감소하고, Nb, B 및 Cu 원소의 조성은 상대적으로 증가한다.

### 3) 피스바우어 초미세인자들의 상관관계

Fig. 6은 500 °C에서 등은 열처리된 시료의 결정질 및 잔류비정질의 공명흡수면적, 평균초미세자기장 그리고 평균이성질체이동이다.

Fig. 6(a)는 열처리시간에 따른 결정질과 잔류비정질의 체적분율의 변화이다. 결정질의 체적분율은 60분간 열처리에서 43 %, 90분에서 47 %, 120분에서 78 % 그리고 180분에서 81 %가 되어 결정질의 석출량이 60 ~ 90 분 사이에서는 조금 증가하지만 90 ~ 120분 사이에서 급격하게 이루어지고 계속되는 열처리에서는 큰 변화를 보여주지는 않는다. 180분간의 열처리에도 비정질이 19 % 정도 남아 있다. 상당히 긴 시간의 열처리에도 불구하고 비정질 전체가 결정질로 석출되지 않는 것은 Cu와 Nb 원소가 소량 동시에 첨가된 Fe-Cu-Nb-Si-B 합금이 갖는 매우 특이한 현상이다. 결정질과 잔류비정질의 평균초미세자기장의 변화는 Fig. 6(b)에 나타내었다. 결정질의 경우 60분간 열처리에서 평균초미세자기장이 239 kOe로서 열처리 전의 202 kOe에 비해 상당히 증가하였으며, 열처리시간이 길어짐에 따라 계속 증가하여 120분 이후 257 kOe로 거의 일정해진다. 열처리시간이 길어짐에 따라 석출된 Fe-Si의 평균초미세자기장이 증가하는 것은 석출물의 Fe/Si 비의 증가에 기인된 것으로 설명된다. 즉 Si 조성이 감소하는 영역에서 평균초미세자기장이 증가하고 Si 조성이 일정해지는 영역에서 변화가 없다. 잔류비정질의 초미세자기장은 잔류비정질의 체적분율과 밀접한 관계를 갖는다. 즉, 잔류비정질의 체적분율이 완만하게 감소할 때 평균초미세자기장도 완만하게 감소하며, 체적분율이 급격하게 감소할 때 초미세자기장도 급격한 감소 경향을 나타내었다. 이는 Table III에서 알 수 있듯이 열처리시간이 길어짐에 따라 잔류비정질의 Si 원소는 감소하나 Nb 및 B 원소의 상대적 비는 증가하여 나타나는 결과로 생각된다. 열처리시간에 따른 결정질의 평균이

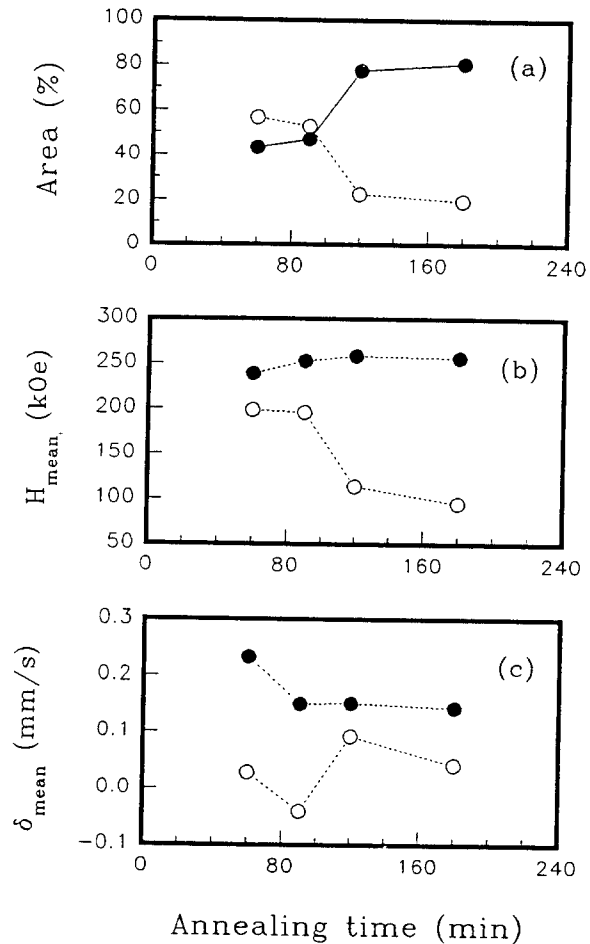


Fig. 6. Mössbauer hyperfine parameters of Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>16.5</sub>B<sub>6</sub> alloy annealed for different time at a temperature of 500 °C. (a) The volume fractions, (b) the average hyperfine fields and (c) the average isomer shifts of the crystalline products (○) and the residual amorphous phase (●).

성질체이동은 비정질의 0.08 mm/s에 비해 60분 열처리의 경우 0.23 mm/s로 크게 증가한 후 결정화가 진행될수록 감소하여 90분 이후에는 0.16 mm/s로 거의 일정한 값을 갖는다(Fig. 6(c)). 이와 같은 결정질의 이성질체이동의 감소는 Si 원소의 감소에 기인한 것으로 설명된다. 열처리시간이 충분히 길어질 경우 석출된 결정상의 이성질체이동이 일정해지는 현상과 함께 석출된 결정상의 평균초미세자기장이 약 257 kOe, Si 조성이 약 21 at.%로 일정하게 유지되는 것으로 미루어 500 °C 열처리 온도에서 약 90분 이상의 열처리시간에서는 석출된 Fe-

Si가 거의 안정된 상에 도달한다고 보여진다.

Fig. 7은 552 °C에서 등온 열처리된 시료의 결정질 및 잔류비정질의 공명흡수면적, 평균초미세자기장 그리고 평균이성질체이동이다.

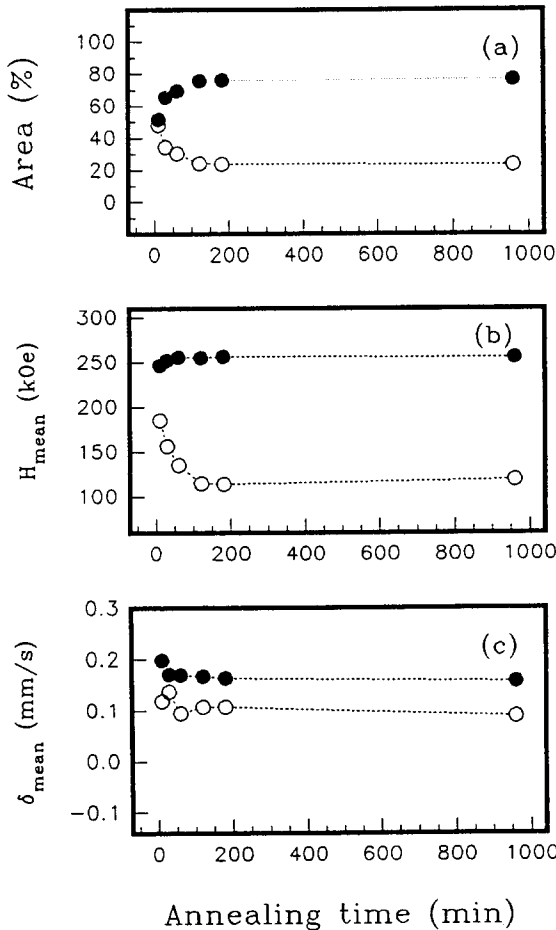


Fig. 7. Mössbauer hyperfine parameters of Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>16.5</sub>B<sub>6</sub> alloy annealed for different time at a temperature of 552 °C. (a) The volume fractions, (b) the average hyperfine fields and (c) the average isomer shifts of the crystalline products (○) and the residual amorphous phase (●).

Fig. 7(a)는 석출된 결정질과 비정질의 체적분율이다. 결정질의 체적분율은 10분 열처리의 경우 52 %에서 열처리시간이 길어짐에 따라 약간 증가하여 120분 이후에 76 %로 거의 일정해진다. 552 °C에서 10분 열처리된 시료의 결정질의 체적분율(52 %)은 500 °C에서 60분 열처

리된 시료의 결정질의 체적분율인 43 %에 비해 10 % 정도 더 크다. 이와 같은 현상은 비정질 함금이 높은 온도에서 열처리될 때 낮은 온도에서보다는 훨씬 더 빨리 결정화가 일어난다는 일반적인 경향과 잘 일치한다. 그러나 발열반응이 종료된 직후의 온도인 552 °C에서 열처리된 시료와 발열반응이 시작되기 전의 온도인 500 °C에서 열처리된 시료에서 보여주는 장시간의 열처리 즉, 두 열처리 온도에서 120분의 열처리 시간을 경계로 하여 열처리 시간이 짧은 경우는 높은 온도에서 열처리된 시료에서 결정질의 체적분율이 낮은 온도에서 열처리된 시료에서의 경우 보다 높으나, 120분 이후의 열처리 시간에서는 결정화가 종료된 직후의 온도인 552 °C에서 열처리된 시료에서의 결정질의 체적분율이 거의 포화상태에 다다른데 비해 500 °C에서 열처리된 시료에 있어서는 결정화가 552 °C에서 보다는 좀 더 계속 진행되어 결정립의 체적분율이 552 °C의 경우 보다 다소 높은 값을 갖는 좀 특이한 현상을 보여주었다. 최적 열처리 온도 부근에서의 이와 유사한 비정상적인 거동은 이수형 등[34]의 강자성공명실험에서도 보고된바 있다. 이 현상은 앞으로의 연구에서 밝혀져야 할 부분이다.

Fig. 7(b)는 열처리시간에 따른 결정질과 잔류비정질의 평균초미세자기장이다. 500 °C의 경우와 마찬가지로 잔류비정질의 평균초미세자기장의 급격한 감소 경향은 체적분율의 급격한 감소와 밀접한 관계를 갖고 있다. 결정질의 평균초미세자기장은 10분 열처리에서 247 kOe이며 열처리시간이 길어짐에 따라 조금 증가하여 60분 이후 255 kOe로 거의 일정하다. 500 °C때와 마찬가지로 Fe-Si계의 평균초미세자기장의 증가는 석출상의 Fe/Si비의 증가로 설명된다. Fig. 7(c)는 열처리시간에 따른 평균이성질체이동이다. 결정질의 평균이성질체이동은 비정질의 0.08 mm/s에서 10분 열처리에서 0.20 mm/s로 크게 증가한 후 약간 감소하여 60분 이후에는 0.15 mm/s로 거의 일정한 값을 갖는다. 500 °C 열처리 시료와 마찬가지로 이성질체이동의 감소는 Si의 조성의 감소로 초래되었다고 보여진다. 장시간 열처리에서 이성질체이동이 일정해지는 것과 석출된 결정상의 평균초미세자기장이 약 255 kOe, Si 조성이 약 21 at.%로 일정하게 유지되므로 552 °C의 열처리 온도에서 60분 이상의 열처리할 경우 석출되는 Fe-Si는 500 °C에서 90분 이상 열처리된 시료의 경우와 마찬가지로 거의 안정된 상을 이룬다고 보여진다.

Fig. 8은 잔류비정질의 Fe 조성에 대한 잔류비정질의 평균초미세자기장에 대한 관계이다.

잔류비정질의 체적분율과 평균초미세자기장은 500 °C와 552 °C의 등온 열처리에서 모두 120분이 될 때까지 급

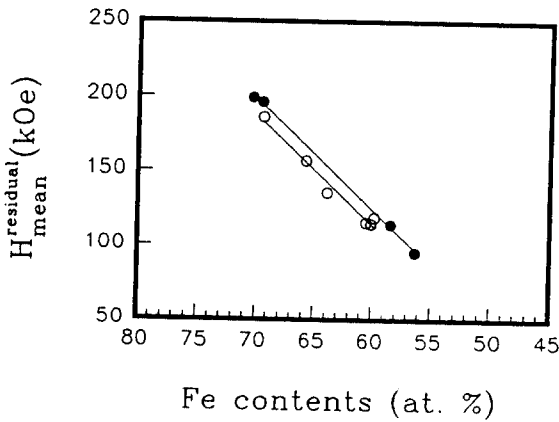


Fig. 8. The relations between Fe contents within the residual amorphous phase and the average hyperfine fields of that phase. ● : 500 °C, ○ : 552 °C.

격하게 감소한 다음 열처리시간이 길어짐에 따라 거의 일정한 값을 갖는다. 이는 열처리시간이 길어지면서 Fe-Si 계 등의 지속적인 석출로 인해 잔류비정질의 체적분율이 감소함과 아울러 Table III에서 보여진 바와 같이 잔류비정질의 Fe에 대한 Si 조성비는 감소하고, Cu, Nb 및 B 원소의 조성비는 크게 증가함에 기인된 것으로 해석된다. 즉, Si 원소의 감소는 초미세자기장의 증가의 요인이 되겠지만 Cu, Nb 및 B 원소의 증가는 초미세자기장의 더 큰 감소를 일으켜 잔류비정질의 평균초미세자기장의 감소를 초래하였다고 해석된다. Fe의 감소와 평균초미세자기장의 감소는 500 °C 및 552 °C에서 정비례하며 기울기는 약 7.3 kOe/at.% Fe로 계산되었다. 즉, 결정화가 진행됨에 따라 잔류비정질의 체적분율과 함께 Fe 조성비도 감소하며, 이때 잔류비정질의 Fe가 1 at.% 감소함에 따라 평균초미세자기장은 7.3 kOe 정도 감소한다.

#### IV. 결 론

비정질  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$  합금을 단물급속응고장치로 제작하고, 시차주사열량분석 실험(10 °C/min)상의 발열반응이 시작되기 전(500 °C)과 발열반응이 종료된 직후(552 °C)에서 등은 열처리(500 °C : 60, 90, 120, 180분 ; 552 °C : 10, 30, 60, 120, 240, 960분)한 시료들의 피스바우어 스펙트럼들을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 석출 결정상은  $DO_3$  Fe-Si이며 비정질상과 공존한다.
2. 석출 결정상의 평균초미세자기장은 500 °C 열처리시 60분 열처리에서 239 kOe로서 비정질의 202 kOe보다

증가한 후 계속된 열처리에서 증가한 후 120분 이후 257 kOe로 거의 일정해진다. 552 °C의 열처리시 10분 열처리에서 247 kOe에서 계속된 열처리에서 조금 증가한 후 60분 이후 255 kOe로서 거의 일정해진다.

3. 석출 결정상의 평균이성질체이동은, 비정질의 0.08 mm/s에 비해 500 °C 열처리시 60분의 경우 0.23 mm/s로 크게 증가한 후 결정화가 진행할 수록 감소하여 90분 이후 0.16 mm/s로 거의 일정한 값을 갖는다. 552 °C 열처리시 10분의 경우 0.20 mm/s로 크게 증가한 후 60분 이후에는 0.15 mm/s로 거의 일정한 값을 갖는다.
4. 석출된 결정상의 Si 조성은 552 °C의 열처리시 10분의 경우 22.2 at.%에서 30분 21.7 at.%, 60분 21.3 at.%으로 감소한 후 120분 이후 21 at.%로 거의 일정한 값을 갖고 500 °C의 열처리시에서도 비슷한 거동을 보인다.
5. 초미세인자의 변화는 Si 조성의 변화로 설명이 된다. 즉 Si 조성의 감소에 의해 평균이성질체이동은 감소하고 평균초미세자기장은 증가한다.
6. 결정화 초기의 석출 결정상의 높은 Si 조성은 Cu cluster의 형성과 밀접한 관계가 있을 것으로 사려된다.
7. 잔류비정질의 체적분율이 감소하면서 잔류비정질 내의 Nb, B 원소의 농도가 증가하여 잔류비정질의 평균초미세자기장의 감소를 초래한다.

#### 감사의 글

본 연구는 1994-95년도 대구대학교 학술 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., **64**(10), 6044 (1988).
- [2] N. Kataoka, A. Inoue, T. Masumoto, Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., **28**(10), L1820 (1989).
- [3] J. Jiang, F. Aubertin, U. Gonser and H. R. Hilzinger, Z. Metallkde., **82**, 698 (1992).
- [4] J. Jiang, S. Stenger and U. Gonser, Phys. Stat. Sol. (A), **130**, K63 (1992).
- [5] J. Jiang, T. Zemicik, F. Aubertin and U. Gonser, J. Mater. Sci. Lett., **10**, 763 (1991).
- [6] A. Cserei, J. Jiang, F. Aubertin and G. Gonser,



- J. Mater. Sci., **29**, 1212 (1994).
- [7] G. Rixecker, P. Schaaf and U. Gonser, J. Phys. : Condens. Matter, **4**, 10295 (1992).
- [8] T. Zemcik, Y. Jiraskova, K. Zaveta, D. Eckert, J. Schneider, N. Mattern and D. Hesse, Mater. Lett., **10**(7, 8), 313 (1991).
- [9] M. Knobel, R. S. Turtelli and H. R. Rechenberg, J. Appl. Phys., **71**(12), 6008 (1992).
- [10] A. Pundt, G. Hampel and J. Hesse, Z. Phys. B : Condens. Matter, **87**, 65 (1992).
- [11] G. Hampel, A. Pundt and J. Hesse, J. Phys. : Condens. Matter, **4**, 3195 (1992).
- [12] H. Nakabayashi, M. Doi, M. Matsui and M. Doyama, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (MRS), **286**, 227 (1993).
- [13] J. Sitek, M. Miglierini, I. Tóth and J. Lipka, Key Eng. Mater., **81-83**, 245 (1993).
- [14] J. Sitek, M. Miglierini and S. Nasu, Key Eng. Mater., **81-83**, 275 (1993).
- [15] X. Z. Zhou, A. H. Morrish, D. G. Naugle and R. Pan, J. Appl. Phys., **73**(10), 6597 (1993).
- [16] M. Sorescu, E. T. Knobbe and D. Barb, J. Phys. Chem. Solids, **56**(1), 79 (1995).
- [17] M. Fujinami, Y. Hashiguchi and T. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., **29**(3), L477 (1990).
- [18] A. Hernando and I. Navarro, *Magnetism of Soft Nanocrystalline Materials (In Nanophase Materials)*, Eds. by G. C. Hadjipanayis and R. W. Siegel, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1994) p. 703.
- [19] A. Gupta, N. Bhagat, G. Principi and A. Hernando, J. Magn. Mater., **133**, 291 (1994).
- [20] A. Gupta, N. Bhagat and G. Principi, J. Phys. : Condens. Matter, **7**, 2237 (1995).
- [21] V. A. Makarov, M. A. Artsishevskiy, Yu. V. Baldokhin, A. I. Zaytsev, Ye. I. Mal'tsev, V. V. Sadchikov, V. P. Ovcharov and V. V. Sosnin, Phys. Met. Metall., **72**(3), 133 (1991).
- [22] Y. Z. Zhang, H. J. Jin and G. Q. Xu, Hyperfine Interact., **69**, 565 (1991).
- [23] H. J. Jin, Y. Z. Zhang and G. Q. Xu, Hyperfine Interact., **69**, 581 (1991).
- [24] O. Kohmoto, K. Haneda and T. Choh, Jpn. J. Appl. Phys., **29**(8), L1460 (1990).
- [25] I. Brovko, P. Petrovič, M. Zatroch and T. Zemčik, Hyperfine Interact., **69**, 529 (1991).
- [26] L. Häggström, L. Grånäs, R. Wäppling and S. Devanarayanan, Physica Scripta, **7**, 125 (1973).
- [27] M. B. Stearns, Phys. Rev., **129**(3), 1136 (1963).
- [28] O. Kubaschewski, IRON-Binary Phase Diagrams, Springer-Verlag, Berlin (1982) pp. 136.
- [29] T. Shinjo, Y. Nakamura and N. Shikazono, J. Phys. Soc. Jpn., **18**(6), 797 (1963).
- [30] I. Vincze and I. A. Campbell, Solid State Commun., **14**, 795 (1974).
- [31] 신영남 김재경 양재석 조익한 강신규, 한국자기학회지, **4**(1), 12 (1994).
- [32] K. Hono, J. L. Li, Y. Ueki, A. Inoue and T. Sakurai, Appl. Surf. Sci., **67**, 398 (1993).
- [33] K. Hono and T. Sakurai, Appl. Surf. Sci., **87/88**, 166 (1995).
- [34] 이수형 김원태 장평우 김약연 임우영, 한국자기학회지, **4**(1), 7 (1994).

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

Jae Gyeong Kim

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

Young Nam Shin

*Department of Physics, Taegu University, Keyungsan City 713-714*

Jae Suk Yang

*Department of Physics, Yeungnam University, Keyungsan City 712-749*

(Received 14 August 1995, in final form 19 October 1995)

Amorphous  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$  ribbons were annealed for different time at 500 °C and 552 °C, just before and after the exothermic reaction in DSC curve. The development of nanocrystalline phase was investigated by means of Mössbauer spectroscopy. The crystalline phase consists mainly of  $\text{DO}_3$  Fe-Si. Though slight in amount (5 %), another ferromagnetic phase which could be presumed  $\text{t-Fe}_3\text{B}$  was detected. Si content of  $\text{DO}_3$  Fe-Si,  $\text{Si}/(\text{Fe} + \text{Si})$ , was 0.218 under the heat treatment at 500 °C for 60 min and 0.222 at 552 °C for 10 min. Since then both of those values decreased with time until 120 min and finally these two values remained constant at 0.210. The variation in Si content with annealing time results in the variation in the hyperfine field and the isomer shift. The increase in the mean hyperfine fields and the decrease in the mean isomer shifts of Fe-Si are caused by the increase in Si content. The volume fractions of residual amorphous phase rapidly decrease during the early stage of annealing and come nearer to saturation after 120 min both at 500°C and 552 °C. The decrease in the mean hyperfine field of residual amorphous, in spite of slight changes in the volume fractions of Fe-Si and of residual amorphous after 120 min, is caused by the increase in the content of Nb and B in residual amorphous phase. The saturated volume fraction of the crystalline phase was 81 % for 500 °C (180 min) and 77 % for 552 °C (960 min), different from expectation.