

Fe기 비정질합금의 열적안정성 및 기계적 성질에 미치는 천이금속의 영향

국진선 · 윤동주
한려대학교 신소재공학과

Effect of Transition Metal on the Thermal Stability and Mechanical Property of Fe-based Amorphous Alloys

Jin Seon Gook and Dong Joo Yoon

Department of Advanced Materials Engineering, Hanlyo University, 545-704

Abstract This study has investigated the effect of thermal stability and mechanical property of $Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4M_x$ ($X=2, 4, 6$, M=transition metal) amorphous alloys fabricated by the melt-spun process. The glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_x) and hardness increase with decreasing electron concentration (e/a) from about 7.38 to 7.18. The decrease of e/a implies the increase in the attractive bonding state between the M elements and other constituent element. The decrease in a/e leads to the enhancement of the attractive bonding state among the constituent elements which is favorable for the increase in T_g , T_x and hardness.

(Received October 4, 2001)

Key words: Thermal stability, Fe-based Amorphous Alloys, Glass transition temperature (T_g), Crystallization temperature (T_x), Electron concentration (e/a)

1. 서 론

비정질합금은 액상금속을 급냉시킨 비평형상태이기 때문에 금속의 특성을 갖는 재료로 사용하기 위해서는 구조적으로 안정해야 한다. 비정질합금의 열적안정성은 상온에서 가열할 때 나타나는 결정화온도(T_x)가 척도가 되며, T_x 이상에서는 비정질금속 특유의 성질들이 소실된다. 즉 가열에 따라 원자가 장거리 이동(확산)이 가능하게 되면 결정화가 되기 때문이다. 따라서 합금의 구조안정성을 높일 필요가 있으며, 가장 효과적인 방법으로는 합금조성을 변화시켜 높은 T_x 를 갖는 합금을 찾는 것이다. 또한 열적안정성을 갖는 합금계는 일반적으로 T_x 이하의 저온에서 넓은 과냉각 액체구간을 나타낸다. 비정질형성능 및 열적 안정성의 평가는 승온속도를 일정하게 할 때 나타나는 T_x 와 T_g 의 차이($\Delta T_x = T_x - T_g$)로 정의되는 과냉각 액체구간이 사용되고 있다. 이처럼 ΔT_x 의 크기는 비정질형성능, 열적 안정성 및 가공성과 관련하여 비정질합금을 광범위하게 응용할 수 있는 중요한 인자이다.

비정질금속에 반금속원소의 종류와 양을 일정하게 하

여 다른 금속원소를 첨가한 때는 T_x 와 T_g 에 변화가 생긴다. 즉 Fe-P-C 비정질합금의 Fe를 3d 천이금속원소로 치환하는 경우 결정화온도와 합금중의 1원자당 평균 외각전자수(s 및 d 와 전자수) e/a 와의 관계에서 천이금속의 종류에 따라 값이 크게 변한다[1]. 즉 Fe보다 원자번호가 낮은 천이금속으로 치환한 경우 T_x 는 상승하고, 반대로 Fe보다 높은 원자번호의 천이금속으로 치환하면 T_x 는 하강하는 경향을 보인다. 한편 비정질금속은 구조가 탄성적으로 등방적이기 때문에 일부조성에서는 기계적특성이 결정금속에 비해 매우 우수하다. 그 중에서 경도와 강도는 현저히 높은 값을 나타내는데, 특히 철족원소(3d 천이금속)를 주성분으로 하는 합금에서는 경도가 1,000 DPN 이상, 강도는 400 kg/mm² 이상에 달한다[2]. 비정질금속의 경도와 강도를 지배하는 주요 인자로는 합금조성이다. 예로서 $Fe_{80}P_{20}$ 비정질합금의 경우 B, C, Si 등을 첨가하면 경도는 상승하지만, Ge은 경도를 저하시킨다. 반면에 $Fe_{80}B_{20}$ 비정질합금은 C, Si, P, Ge 모두 경도는 저하시키며 첨가원소량에 의존하여 직선적으로 변한다[3]. 비정질금속에 반금속원소의 종류와 양을 일정하게 하여 다른 금속원소를 첨가한

때는 경도와 강도의 변화가 생긴다. $Ni_{75}Si_8B_{17}$ 합금의 Ni을 3d 전이금속원소로 치환하는 경우 경도 Hv, 영율 E, 항복강도의 변화와 합금중의 e/a와의 관계에서 전이금속의 종류에 따라 값이 크게 변하고 있다[4]. 즉 Ni보다 원자번호가 낮은 전이금속으로 치환한 경우 이들 값은 상승하고, 반대로 Ni보다 높은 원자번호의 전이금속으로 치환하면 값이 저하하는 경향을 보인다. 이처럼 전이금속의 종류에 따라서 열적안정성과 기계적성질이 같은 경향을 갖고 변화한다는 사실은 금속원자와 반금속원자간의 화학적결합에 따른 영향이 유사하다는 것을 암시한다. 그러나 T_x 이하에서 T_g 를 갖는 열적안정성이 높은 합금계에서 T_x , T_g 그리고 경도의 상관관계에 대한 연구결과는 거의 보고되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 T_x 이하에서 T_g 를 갖는 비교적 열적안정성이 높은 $Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4M_x$ (M =Transition Metal)합금계에 대해서 전이금속원소가 미치는 열적안정성과 기계적성질의 변화를 조사하고, 금속원자와 반금속원자간의 화학적 결합성에 따른 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

본 논문에서는 합금조성의 표시를 원자%로 나타내었다. 본 연구에서는 고순도의 전해철(99.99%)과 Fe-20 at%P, Fe-17at%C 및 pure B를 고주파용해장치에서 Ar분위기로 용해하여 모합금을 만들었다. Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Pd 및 Pt 등의 전이금속은 Ar분위기의 아크용해로에서 용해하였다. 이들 금속을 각각 모합금과 혼합하여 최종적인 리본제조용 합금을 Ar 분위기의 고주파 용해장치에서 제조하였다. 제조된 합금을 석영노즐에 장입한 후 Ar 분위기의 single roll type의 액체 급냉장치를 사용하여 폭 1.5 mm, 두께 0.03 mm의 비정질시료를 제조하였다. 비정질시료의 열적성질은 시차주사열량분석계(Differential Scanning Calorimeter; DSC)를 이용하였다. 표준시료는 Al_2O_3 분말을 사용하였으며, 시료중량을 약 10 mg으로 하여 0.67 K/s의 승온속도로 측정하였다. 경도의 측정은 미소비커스경도계를 사용하였으며, 하중은 50 g으로 하였다. 측정치는 10회를 측정하여 평균한 값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

e/a가 $Fe_{80}P_{10}C_6B_4$ 합금보다 작은 합금과 큰 합금의 열적안정성을 비교하기 위하여 그림 1에 $Fe_{76}P_{10}C_6B_4Ti_4$ 합금과 $Fe_{76}P_{10}C_6B_4Pt_4$ 합금의 DSC곡선을 나타내었다. e/a가 작은 $Fe_{76}P_{10}C_6B_4Ti_4$ 합금의 T_g 는 725 K, T_x 는 760 K를 나타냈으며, 결정화과정의 분리가 일어나지 않는다. 반면 e/a가 큰 $Fe_{76}P_{10}C_6B_4Pt_4$ 합금은 T_g 가 725 K, T_x 가 740 K로서 결정화온도가 하강하였다. 이처럼 결정화온도가 하강하는 이유는 $Fe_{76}P_{10}C_6B_4Ti_4$ 합금과 달리 $Fe_{76}P_{10}C_6B_4Pt_4$ 합금의 결정화가 2단

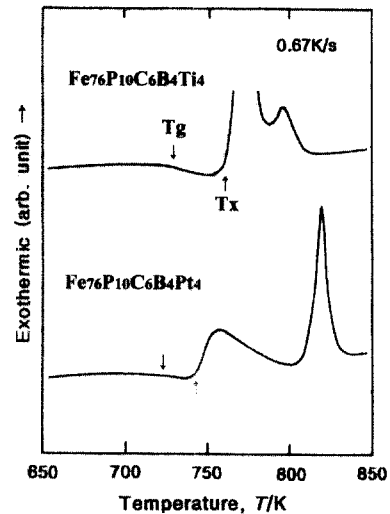


Fig. 1. DSC curves of glassy $Fe_{76}P_{10}C_6B_4Ti_4$ and $Fe_{76}P_{10}C_6B_4Pt_4$ alloys.

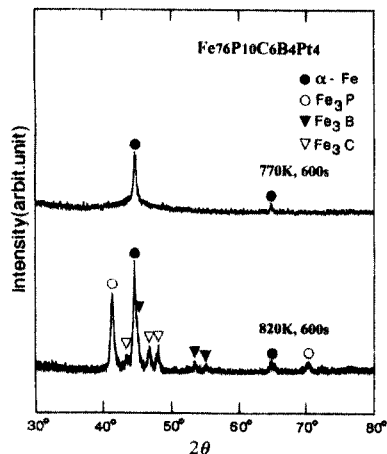


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of a glassy $Fe_{76}P_{10}C_6B_4Pt_4$ alloy annealed for 600 s at 770 K and 820 K.

계로 완전분리 하여 저온에서 T_x 가 나타나기 때문이다.

그림 2는 $Fe_{76}P_{10}C_6B_4Pt_4$ 합금을 열처리하여 결정화시킨 상태의 X선 회절도형을 나타낸 것이다. 1단계의 결정화가 완료된 770 K에서 600 s 유지한 경우 비정질상 중에 α -Fe가 석출하고 있으며, 2단계의 결정화가 완료된 820 K에서 600 s 유지시킨 경우 비정질상은 소멸되고 α -Fe와 Fe_3P , Fe_3C , Fe_3B 등의 화합물상이 함께 석출한다. Fe-P-C-B계 비정질합금에서 반금속의 양이 20at% 내외일 때 저온측의 결정화에 해당하는 결정상은 α -Fe이고, 고온측에 해당하는 결정상은 철과 반금속간의 화합물상으로 알려져 있다[5]. 따라서 $Fe_{76}P_{10}C_6B_4Ti_4$ 합금의 경우 α -Fe와 Fe_3P , Fe_3C , Fe_3B 등의 화합물상이 작은 온도구간에서 함께 석출하기 때문에 결정화를 지연시키며, 결정화온도를 상승시키는 효과를 나타내는 것이다. 이에 비해 $Fe_{76}P_{10}C_6B_4Pt_4$ 합금은 결정화가 2 단계로 분리되어 나타나며, α -Fe의 결정화가 저온에서 나타나기 때문에 결정화온도를 하강시키는 결과를 나타내는 것이다.

천이금속의 첨가에 따른 결정화온도와 유리천이온도의 변화를 알아보기 위하여 그림 3~5에 합금원소 1원자당 평균외각전자밀도(e/a)에 따른 T_x , T_g 의 변화를 나타내었다. 그림 3~5에서 e/a 가 증가함에 따라 T_g 및 T_x 가 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 이러한 경향은 천이금속의 조성이 증가할수록 현저하게 나타났다. 그림 5에서 $Fe_{74}P_{10}C_6B_4M_6$ 합금의 T_x 는 748 K이며, 주기율표

상 좌측에 위치한 Zr, V, Nb, W, Cr, Mo 등을 첨가하면 최고 792 K까지 상승하였다. 반면 주기율표상 우측에 위치한 Co, Pd, Ni, Pt 등을 첨가한 경우 T_x 는 최저 725 K까지 낮아졌다. $Fe_{74}P_{10}C_6B_4M_6$ 합금의 T_g 는 722 K였으나 Hf, Nb, W, Cr, Mo 등을 첨가하면 최고 740 K까지 상승하며, 반면 Pd, Ni를 첨가한 경우 708 K로 낮아졌다. 따라서 Zr, V, Nb, W, Cr, Mo 등을

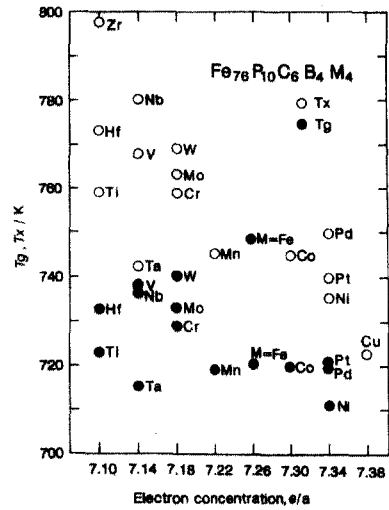


Fig. 4. Variation of T_g and T_x as a function of average outer electron concentration per one atom(e/a) for amorphous $Fe_{76}P_{10}C_6B_4M_4$ (M =Transition Metal) alloys.

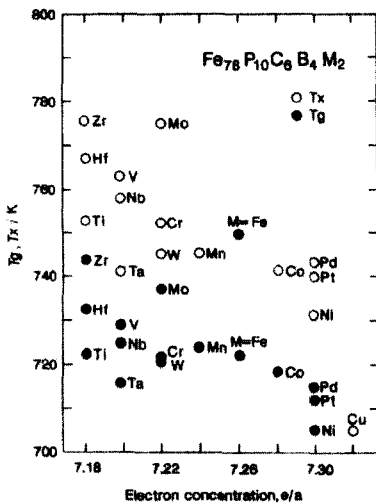


Fig. 3. Variation of T_g and T_x as a function of average outer electron concentration per one atom(e/a) for amorphous $Fe_{78}P_{10}C_6B_4M_2$ (M =Transition Metal) alloys.

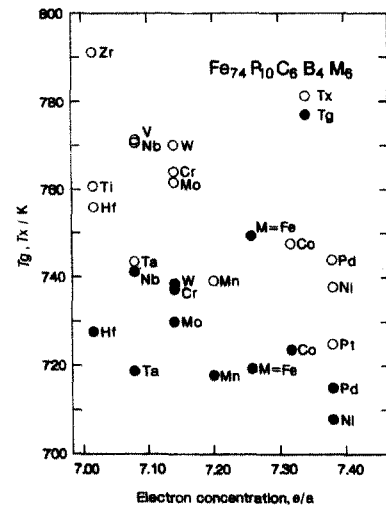


Fig. 5. Variation of T_g and T_x as a function of average outer electron concentration per one atom(e/a) for amorphous $Fe_{74}P_{10}C_6B_4M_6$ (M =Transition Metal) alloys.

첨가하면 ΔT_x 가 40 K 이상이 되어 열적안정성이 증가한다. 반대로 Co, Pd, Ni, Pt 등을 첨가한 경우는 ΔT_x 가 40 K 이하로 되어 열적안정성이 감소하는 경향을 보였다. e/a의 감소는 천이금속원소(M)와 다른 구성원소 사이에 강한 상호결합력이 증가하는 것을 의미한다. 즉 T_g 와 T_x 는 상호결합력의 증가와 함께 상승하는 것이다. 이러한 경향은 e/a의 증감을 결정하는 M이 고용되므로서 생성되는 Fe-M, P-M, C-M 그리고 B-M화합물들이 용융(또는 분해)온도가 매우 높다는 사실로부터도 확인할 수 있다[6].

Naka 등에 의하면 Fe-P-C계 비정질합금에 3d 천이금속을 첨가할 때 T_x 와 e/a의 관계는 e/a가 감소할수록 T_x 는 증가하며, 금속원자의 결합에 기여하는 s, d 전자가 비어 있을수록 T_x 가 높게 된다고 하였다[1]. $Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4M_x$ (X=0, 2, 4, 6) 비정질합금계에 대한 이러한 경향은 그림 3~5에서 확인이 가능하다. 특히 T_x 뿐만 아니라 T_g 역시 이와 같은 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 금속원자(천이금속)의 공공전자가 많을수록 반금속원자(P, C, B)의 외각전자가 이동하기 쉬워 금속과 반금속간의 원자들이 서로 강하게 화학결합하면서 원자간의 결합력을 증대시키고, 원자의 이동도(확산)를 저하시키므로 합금의 결정화온도를 상승시킨다고 사료된다.

그림 6~8은 천이금속의 첨가에 따른 합금원소 1원자당 평균 외각전자밀도(e/a)와 경도의 관계를 나타낸 것이다. e/a가 증가함에 따라 경도가 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 이러한 경향은 천이금속의 조성비가 증가

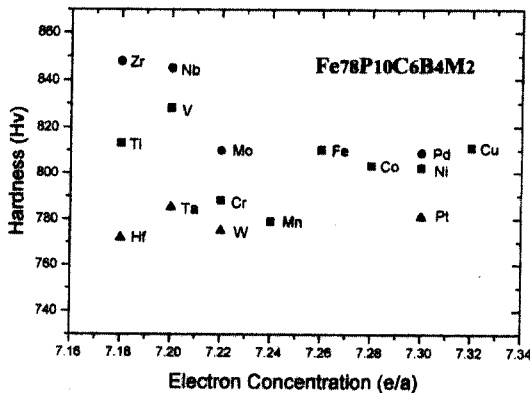


Fig. 6. Variation of vickers hardness as a function of average outer electron concentration per one atom(e/a) for amorphous $Fe_{78}P_{10}C_6B_4M_2$ (M=Transition Metal) alloys.

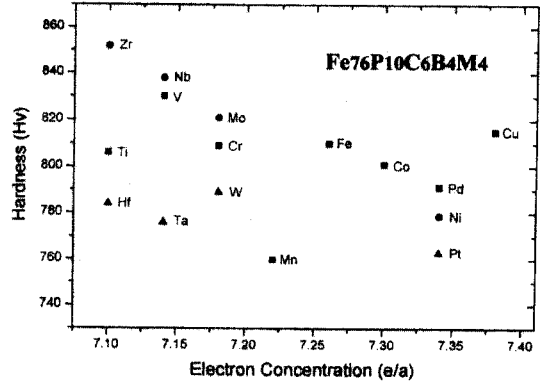


Fig. 7. Variation of vickers hardness as a function of average outer electron concentration per one atom(e/a) for amorphous $Fe_{76}P_{10}C_6B_4M_4$ (M=Transition Metal) alloys.

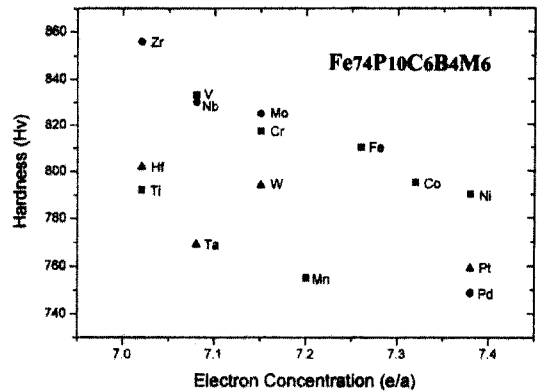


Fig. 8. Variation of vickers hardness as a function of average outer electron concentration per one atom(e/a) for amorphous $Fe_{74}P_{10}C_6B_4M_6$ (M=Transition Metal) alloys.

할수록 현저하게 나타났다. 그림 8에서 천이금속의 첨가가 없는 $Fe_{80}P_{10}C_6B_4$ 합금의 비커스경도는 810이며, 주기율표상 좌측에 위치한 Zr, V, Mo, Nb, Cr 등을 첨가하면 최고 855까지 상승하였다. 반면 주기율표상 우측에 위치한 Co, Ni, Pd, Pt 등을 첨가한 경우 최저 750까지 낮아져 경도차이가 100 이상이 되고 있다. 따라서 e/a가 감소하면 경도가 상승하고, 반대로 e/a가 증가하면 경도는 하강하는 경향을 나타낸다. 이러한 결과로 볼 때 기계적 성질 역시 금속원자와 반금속원자간의 화학적 결합성을 반영하여 변화한다는 것을 의미한다. 즉 합금을 구성하는 천이금속원자의 불안전 외각전자계도를 반금속원자의 외각전자가 충전하며, 반금속원자의 s, p 혼성계도와 금속원자의 s, d 혼성계도가 중첩되어

부분적으로 공유결합이 생기고, 이것이 합금의 기계적 성질을 지배하는 것으로 추측된다. 이처럼 Fe기 비정질합금에서 첨가되는 천이금속에 따라서 금속원자와 반금속원자간의 화학적결합력이 지배적으로 작용하여 열적안정성과 기계적성질에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

$Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4M_x$ (M =Transition Metal) 합금계의 천이금속원소가 미치는 열적안정성과 기계적성질의 변화를 조사하고, 금속원자와 반금속원자간의 화학적 결합에 따른 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 천이금속 중 e/a 를 감소시키는 Zr, Nb, W 등을 첨가한 경우 T_x 와 T_g 는 상승하였다. 특히 T_x 의 상승은 첨가원소와 반금속간의 화학적 결합력이 증대되어 결정화가 억제되기 때문이다.

2) 천이금속 중 e/a 를 증가시키는 Co, Pt, Ni 등을 첨가한 경우 T_x 와 T_g 는 하강하였다. 이러한 하강은 첨가원소와 반금속간의 화학적 결합력이 약화되어 결정화가 저온에서 발생하기 때문이다.

3) 경도의 변화는 천이금속 중 e/a 를 감소시키는 Zr, Nb, W 등을 첨가한 경우는 상승하였으나 e/a 를 증가시키는 Co, Pt, Ni 등을 첨가한 경우는 하강하였다. 경도의 상승은 금속원자와 반금속원자간의 화학적 결합력이 증대되기 때문이다.

참고문헌

1. M. Naka, S. Tomizawa, T. Watanabe and T. Masumoto : Proc. 2nd. Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, MIT Press (1975) 273.
2. M. Hagiwara, A. Inoue and T. Masumoto : Met. Trans. 13A (1982) 373.
3. M. Naka and T. Masumoto : J. de Phys. No.8(1980) C9-839.
4. Foundation of Amorphous Metals, ed. by T. Masumoto, OHM Publishers, Tokyo(1982) 205.
5. J. S. Gook, Y. C. Jin, W. Y. Chon and M. H. Lee : Kor. Inst. Met & mater., 36(1998) 328.
6. Binary Alloy Phase Diagrams, ed. by T. B. Massalski, ASM International, Material Park, Ohio(1990).