

시효 조건에 따른 $Fe_{78}B_{13}Si_9$ 비정질 합금의 결정화 연구
The Effects of Aging Conditions on the Crystallization
of $Fe_{78}B_{13}Si_9$ Metallic Glass

김기욱 민복기 송재성 홍진완

한국전기연구소 전기재료연구부 도전.자성재료연구실

이원재* 이상태

부산대학교 금속공학과

Kim Ki-Uk, Min Bok-Ki, Song Jae-Sung, Hong Jin-Wan
Electrical Material Div., KERI
Lee Won-Jae, Lee Sang-Lae
Dept. of Metal. Eng., Pusan Univ.

ABSTRACT

Effect of isothermal aging on the crystallization of $Fe_{78}B_{13}Si_9$ metallic glass has been investigated by electrical resistivity, X-ray measurements, bending test, thermal analysis and transmission electron microscopy. Amorphous $Fe_{78}B_{13}Si_9$ 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_2B are detected by X-ray experiment. The crystalline phases observed by TEM show α -(Fe,Si) and Fe_3B 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.

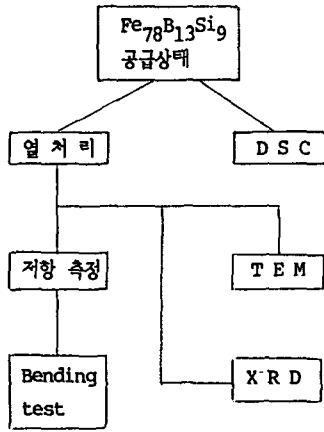
I. 서론

비정질 합금을 열처리하면 비정질 상태에서 구조완화, 상분리, 결정화등의 구조적 변화를 일으키면서 비정질 고유의 물리적, 화학적 특성이 변하게 되고 그 변화 양상은 매우 복잡하다. $Fe_{78}B_{13}Si_9$ 합금은 연자성 재료로서 철손이 매우 적어 변압기 철심재료로서 주목되고 있는데 실제 목적에 응용하기 위해서는 자기적 특성, 기계적 특성의 최적화를 위한 열처리를 하여야 한다. 본 연구에서는 $Fe_{78}B_{13}Si_9$ 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.

II. 실험방법

As-cast상태의 비정질 $Fe_{78}B_{13}Si_9$ 리본의 특성에 미치는 열처리 조건의 영향을 살펴보기 위하여 Ar 분위기에서 시효 온도 300°C, 340°C, 380°C, 420°C, 450°C, 480°C, 510°C,

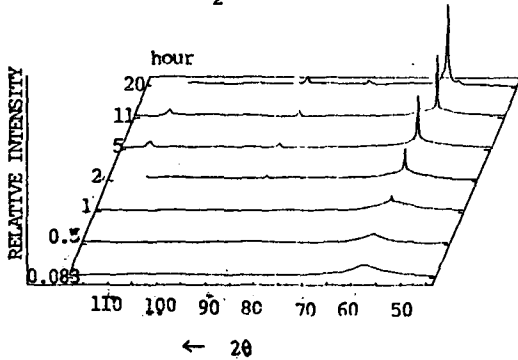
540°C, 시효시간 5분-20시간 범위에서 각각 열처리 하였다. 각 시편에 대해서 미세저항 측정장치(micro-ohmmeter)를 사용하여 4단자법으로 측정하였고, X-ray 회절시험은 $Fe-K_{\alpha}$ 선으로 $2\theta=30-130^\circ$ 까지 측정하였다. 열처리 조건에 따른 취화(embrittlement)정도를 살펴보기 위하여 마이크로미터를 이용한 bending test를 실시하여 minimum bending diameter를 측정하였으며, 결정화시 나타나는 결정상들의 미세조직을 전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. TEM 시편은 twin-jet방식으로 전해연마하였으며 TEM의 가속전압은 100kV였다. 구조완화를 관찰하기위해 시차 주사 열량계(Dupont, DSC 9900)을 이용하여 질량1-2mg. 승온 속도 10°C/min로 300K-750K까지 열분석을 하였다. 다음은 실험 진행의 개략도이다.



실험 진행도

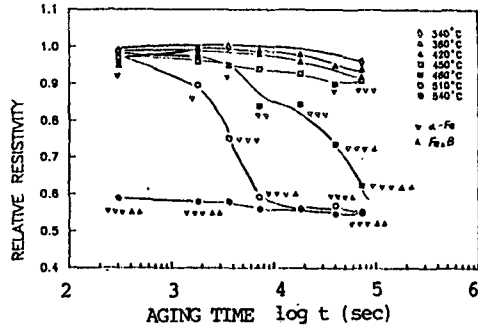
III. 결과 및 고찰

열처리 조건에 따른 결정화 과정을 살펴보기 위하여 X-ray ray 회절실험 결과를 그림(1)에 나타내었다. 그림(1)의 480°C 등은 시효한 시편에서 시효시간이 증가함에 따라 먼저 α-(Fe, Si)가 생성되고 점차 Fe₂B가 생성됨을 알 수 있다.



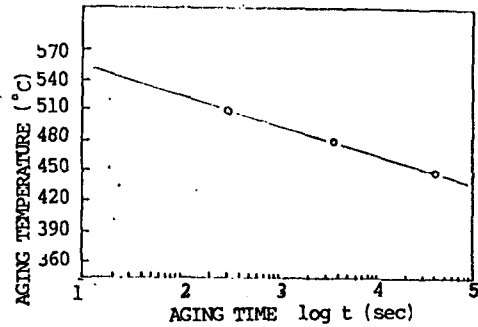
그림(1). 시효온도 480°C에서 등온 시효한 시편의 시효시간 변화에 따른 X-ray 회절패턴

그리고, 시효조건에 따른 상대비저항의 변화와 X-ray 결정상과의 관계를 그림(2)에 표시하였다. 시효온도 340°C-450°C의 시편은 비저항이 완만히 감소하여 상대 비저항 0.9 정도에서 포화되며, 결정상은 관측되지 않은 것으로 보아 자유체적 감소에 의한 TSCRO적인 구조완화에 기인되는 것으로 생각되고 시효온도 480°C-540°C의 급격한 감소는 α-(Fe, Si)과 Fe₂B의 석출에 따른 결정화에 기인되는 것으로 생각된다. 그림(2)에서 Fe₂B가 생성되면 저항의 감소량이 완만하게 일어나는 것을 나타내고 있다. 이는 Fe₂B상의 저항감소에 미치는 정도는 α-상보다 작은 것으로 생각된다.



그림(2). 등온시효 조건에 따른 상대비저항과 결정화와의 관계

그림(3)은 X-선 회절결과, α-(Fe, Si)상이 처음 나타나는 지점을 연결하여 작성한 TTT도이다. 그림으로부터 α-(Fe, Si)의 생성은 Arrhenius 식을 만족하고 있으며, 결정화 활성화에너지는 ΔH=91.6Kcal이었다. 이 값은 Fish 등이 DSC로 구한 α-(Fe, Si)의 결정화에 대한 유효 활성화 에너지 ΔH=96.2Kcal과 비슷하다.



그림(3). X-선 회절에 의한 α-(Fe, Si) 결정상 성장의 TTT도

사진(1)은 승온속도 5°C/min로 530°C까지 가열한 후 냉각한 시편의 TEM수지상의 α-(Fe, Si)과 실린더형의 Fe₂B가 나타났다. 이로부터 Fe₂B는 α-(Fe, Si)와 공정조직을 이룸을 알 수 있다.

는 bcc나 bct구조의 석출물이 비정질 matrix에 커다란 응력을 작용하기 때문이라 생각된다.

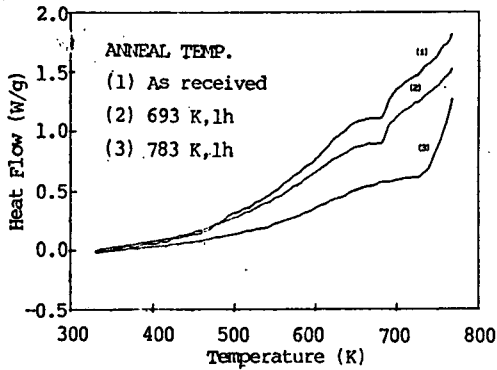
Reference

1. Y. Takahara et al, J.Japan Inst. Metals., 51,2(1987)95-101
2. T. Yamasaki, Y. Ogino, J.Japan Inst Metals., 50,7(1986) 595-601
3. C.F. Chang, J.Marti, J. Mat. Sci., 18(1983) 2297-2304



사진(1). 시효온도 530°C까지 5°C/min 로 승온후 냉각한 시편의 TEM 사진

비정질은 낮은 온도에서도 구조완화가 일어나는데 이는 실제 변압기로서 동작할때와 열처리시에도 일어나게 된다. 그림(4)는 as-received 시편, 시효온도 420°C, 510°C시편의 DSC 발열 곡선을 나타내고 있다. 시효온도가 420°C, 510°C로 높아지면 발열 곡선이 낮아지는 것을 볼 수 있으며, 이로부터 510°C의 고온에서도 구조완화가 일어난다고 생각된다. 409°C의 큐티온도에서 흡열 피크가 있음을 알 수 있다.



그림(4). DSC에 의한 발열곡선

Bending test결과에 의하면, 결정화가 일어나기전의 시효 온도(300°C-420°C)에서 시효한 시편의 굽힘반경이 약 1.6 mm이내로 작았으며, 결정화가 일어나는 시효온도와 시간에서 시효한 시료의 굽힘반경이 크게 증가하는 것으로 나타나 결정화 이전의 취화는 구조완화, 미소결정립 생성, 산화에 의한 국부적 strain에 기인된다고 생각되며, 결정화에 의한 취화