

## Fe<sub>80-x</sub>P<sub>10</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub>M<sub>x</sub> (M=Transition Metal) 비정질합금의 열적안정성

국진선 · 전우용 · 진영철 · 김상협\*

전북대학교 금속공학과

\*한국표준과학연구원

### Thermal Stability of Fe<sub>80-x</sub>P<sub>10</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub>M<sub>x</sub> (M=Transition Metal) Amorphous Alloys

J. S. Gook, W. Y. Chon, Y. C. Jin and S. H. Kim\*

Department of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University, Chonbuk 560-756

\*Korea Research Institute of Standards and Science

(1996년 12월 23일 받음, 1997년 1월 24일 최종수정본 받음)

**초 록** 과냉각액체구역( $\Delta T_c = T_c - T_g$ )을 갖는 Fe<sub>80</sub>P<sub>10</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub>조성에 천이금속(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Pd, Pt 및 Cu)을 첨가하여 이들 원소가 유리화온도( $T_g$ ), 결정화온도( $T_c$ ) 및 과냉각액체구역( $\Delta T_c$ )에 미치는 영향에 관하여 조사하였다. Fe<sub>80</sub>P<sub>10</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub> 합금의  $\Delta T_c$ 값은 27K였으나 이 합금에 Hf, Ta 및 Mo를 각각 4at% 첨가하면 그 값이 40K 이상으로 증가하였다. 이같은  $\Delta T_c$ 값의 증가는 유리화온도( $T_g$ )의 상승보다 결정화온도( $T_c$ )의 상승폭이 크기 때문이다.  $T_g$  및  $T_c$ 는 외각전자밀도( $e/a$ )가 약 7.38에서 7.05로 감소할수록 상승하였다.  $e/a$ 의 감소는 천이금속과 다른 구성원소(반금속) 사이의 상호결합상태를 의미한다. 즉  $T_g$  및  $T_c$ 의 상승은 강한 상호결합력에 기인하는 것으로 사료된다.

**Abstract** At the aim of finding a Fe-based amorphous alloy with a wide supercooled liquid region ( $\Delta T_c = T_c - T_g$ ) before crystallization, the changes in glass transition temperature( $T_g$ ) and crystallization temperature ( $T_c$ ) by the dissolution of additional M elements were examined for the Fe<sub>80-x</sub>P<sub>10</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub>M<sub>x</sub> ( $x \leq 6at\%$ , M=transition metals) amorphous alloys. The  $\Delta T_c$  value is 27K for the Fe<sub>80</sub>P<sub>10</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub> alloy and increases to 40K for the addition of M=4at%Hf, 4at%Ta or 4at%Mo. The increase in  $\Delta T_c$  is due to the increase of  $T_c$ , exceeding the degree in the increase in  $T_g$ . The  $T_g$  and  $T_c$  increase with decreasing electron concentration ( $e/a$ ) from about 7.38 to 7.05. The decrease of  $e/a$  also implies the increase in the attractive bonding state between the M elements and other constituent elements. It is therefore said that  $T_g$  and  $T_c$  increase with increasing attractive bonding force.

## 1. 서 론

Fe, Co, Ni 등의 3d 천이금속과 B, P, C, Si, Ge 등의 반금속을 함유한 합금은 일부 조성에서 액체급랭하면 비정질이 되며 특정한 조성의 합금에서는 기계적<sup>1)</sup>, 물리적<sup>2)</sup>, 화학적 특성<sup>3)</sup>이 결정질재료보다 우수하므로 이러한 성질을 이용한 새로운 공업재료가 실용화되고 있다. 그러나 이같은 비정질합금은 비정질형성능이 낮기 때문에 특수한 액체급랭장치를 이용하여야 제도가 가능하며 그 결과 제조되는 재료의 형상이 박막, 세션 및 분말 등에 한정되는 제약이 받는다.

따라서 작은 냉각속도의 응고법으로 비정질 합금을 제조할 수 있는 합금을 찾아내고 그 지배인자를 규명하는 것은 비정질 합금의 응용분야의 확대를 위하여 매우 중요하다. 합금의 비정질 형성능을 높이기 위해서는 액체생성의 엔탈피가 (-)의 큰 값을 갖는 것이 중요하다고 알려져 있다<sup>4)</sup>. 水谷<sup>5)</sup>은 Fe기 2원 합금의 상태를 혼합 엔탈피의 값( $\Delta H_{mix}$ )과 원자의 크기비( $r/R$ )의 관계로 정리한 결과 H의 값이 (-)로 크고  $r/R$ 이 0.9이하인 계에서는 공정조성이 존재하며 이러한 합금에서는 원자간의 결합성이 강하기 때문

에 과냉각 액체의 점성은 증가하고 냉각과정에서 원자의 재배열이 곤란하게 된다는 것을 지적하였다<sup>6)</sup>.

합금의 용점( $T_m$ )과 유리화온도( $T_g$ ) 사이의 온도범위가 좁은 합금은 거의 비정질화가 용이하다고 알려져 있으나 일반적으로  $T_g$ 는 합금화하여도 크게 변하지 않으므로  $T_m$ 을 현저히 낮추는 원소를 첨가하는 것이 비정질화에 유리하다. 그렇지만 공정조성 부근에서 비정질상이 얻어진다고 해도 결정화개시온도( $T_c$ ) 이하에서 과냉각액체구간이 나타나지 않는 경우가 많다. 큰 비정질 형성능을 갖기 위해서는 용점 이하로 냉각된 과냉각 액체로부터 결정의 핵생성 및 성장을 저지시켜 안정성을 갖게 할 필요가 있다. 안정성을 갖는 합금계 및 합금조성을 찾는 방법의 하나로써,  $T_c$  이하의 저온에서 넓은 과냉각 액체 영역을 나타내는 합금을 설계하는 것이다. 무기물질에 대한 비정질 형성능 및 열적 안정성의 평가는 승온속도를 일정하게 할 때 나타나는  $T_c$ 와  $T_g$ 의 차이( $\Delta T_c = T_c - T_g$ )로 정의되는 과냉각액체구간이 사용되고 있다. 이처럼  $\Delta T_c$ 값의 크기는 비정질의 형성능, 열적 안정성 및 가공성과 연관이 있으며 비정질 합금을 광범위하게 응용할 수 있는 중요한 인자가 된다.

본 연구에서는 보다 큰 비정질형성능을 갖는 합금조성을

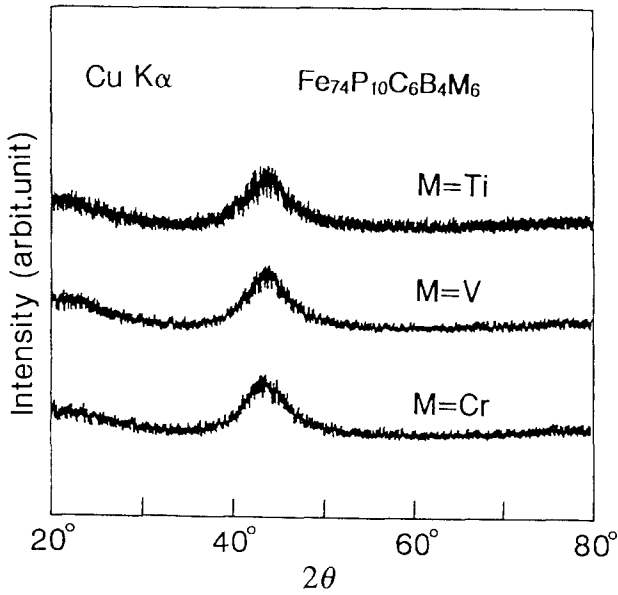


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of rapidly solidified  $Fe_{74}P_{10}C_6B_4M_6$  (M=Ti, V, Cr) alloys.

조사하기 위하여 약 27K의 과냉각액체구간 ( $\Delta T_c = T_c - T_g$ )를 갖는  $Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4$  조성에 전이금속(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Pd, Pt 및 Cu)을 각각 2, 4, 6at% 첨가하였을 때 나타나는 비정질합금의 열적안정성을 조사하고 이를 바탕으로 비정질 형성능에 미치는 영향을 고찰하였다.

### 2. 실험 방법

본 논문에서는 합금 조성의 표시를 원자%로 나타내었다. 본 연구에서는 고순도의 전해철(99.99%)과 Fe-14at%B, Fe-20at%P 및 Fe-17at%C의 모합금을 사용하였고, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Pd, Pt 및 Cu 등의 전이금속은 Ar가스 분위기의 아르곤해로에서 용해하여 모합금을 제조하였으며 최종적인 리본제조용 모합금은 진공고주파 유도로를 이용하여 제조하였다. 제조된 모합금을 석영노즐에 장입한 후 Ar분위기의 단통형 액체 급랭장치를 사용하여 리본형태의 비정질 시료를 제조하였다.

비정질상과 결정상의 분석은 X선 회절장치(理學電機製, CN2013)을 사용하였다. 사용한 타겟은 Cu이며 그라파이트 단결정으로 단색화한 Cu-K $\alpha$ 선을 사용하였다. 관전압과 관전류는 각각 35kV 및 15mA였다. 측정조건은 2°/min의 속도로 2°가 20°에서 80°까지의 범위내에서 X선 회절강도를 측정하였다.

투과전자현미경(TEM, 日本電子製 JEM-2000) 관찰은 가속전압 200kV의 조건으로 조직관찰과 전자선 회절을 행하였다. TEM 관찰용 시료는 전해연마법으로 제작하였으며 연마액은 메탄올 + 10vol.% 초산 용액을 사용하였다. 연마할 때 연마액의 온도는 273K 이하, 전압은 10V, 전류는 5~10mA였다.

액체급랭한 리본재의 열적 성질을 조사하기 위하여 시차 주사열량분석계(Differential Scanning Calorimeter ; DSC)를 이용하였다. 표준시료는  $Al_2O_3$ 분말을 사용하였으며 시료중량을 약 10mg으로하여 0.67K/s의 승온속도로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

$Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4M_x$  (M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Pd, Pt 및 Cu)합금에서 6at%이하의 M을 갖는 대부분의 합금계에서 비정질상이 형성되었다. 그 예로써 Fig.1과 2는 액체급랭된  $Fe_{74}P_{10}C_6B_4M_6$  (M=Ti, V, Cr)합금의 X-선 회절도형과  $Fe_{74}P_{10}C_6B_4Cr_6$ 합금의 투과전자현미경에 의한 명시야상 및 전자선회절도형을 나타낸 것이다. X-선 회절도형에서는 3개의 합금에서 약  $30.56nm^{-1}$ 의 파장벡터( $K_p = 4\pi\sin\theta/(\lambda)$ )를 갖는 완만한 회절피크만이 나타나며 결정상에 대응하는 회절피크는 나타나지 않았다. 또한 TEM사진의 명시야상에서 결정의 콘트라스트는 보이지 않으며 할로우링 타입의 전자선 회절도형으로부터 비정질 단상임을 확인할 수 있다.

과냉각액체구간인  $\Delta T_c (= T_c - T_g)$ 의 증가에 효과적인 첨가원소를 찾아내기 위하여 Fe-P-C-B-M합금을 DSC로 측정하여  $T_g$ ,  $T_c$ 의 값을 조사하였다.

Fig. 3은  $Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4M_x$  (M=Ti, Zr, Hf)합금의  $T_g$ ,  $T_c$  및  $\Delta T_c$  값을 나타낸 것이다. 0at%Ti의 경우  $T_g$ 는 750K이며 첨가량이 증가함에 따라 상승하며 6at%Ti의 경우는 762K로 증가하는 반면  $T_c$ 는 4at% 이상으로 되면 첨가량에 무관하였다. Zr을 첨가한 경우  $T_g$ 는 첨가량이 4at%일 때 797K로 급격히 상승하다가 6at%에서는 791K로 다소 하강하며,  $T_c$ 는 2at%이상에서 나타나지 않는다. Hf 첨가의 경우  $T_g$ 는 Zr의 경우와 비슷한 경향을 보였으나  $T_c$ 값은 Ti의 경우와 마찬가지로 첨가량에 의존하지 않음을 알 수 있다.  $\Delta T_c$ 값은 4at%Ti 및 4at%Hf합금에서 각각 35K 및 40K로 증가하고 있다. 이와 같은  $T_g$  및  $T_c$ 값을 근거로 할 때  $\Delta T_c$ 의 값은  $T_g$ 보다는  $T_c$ 의 상승 때문에 증가하고 있음을 알 수 있으며 따라서 비정질형성능이 큰 합금을 얻기 위해서는  $T_c$ 를 억제하고  $T_g$ 를 상승시키는 것이 효과적이라고 판단된다. 4족원소인 Ti, Zr 및 Hf은 Fe와 혼합엔탈피( $\Delta H_{mix}$ )가 각각 -118J/mol, -98J/mol 및 -74J/mol로서 (-)의 큰 값을 가지는 원소들이다<sup>2)</sup>. 이들 원소가 첨가되면 과냉각액체는 보다 안정해지며 결정의 핵생성 및 성장에 필요한 원자의 장범위확산을 억제하여 결정화를 지연시키므로써  $T_g$ 가 상승되었다고 사료된다.

Fig. 4는  $Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4M_x$  (M=Ni, Pd, Pt)합금의  $T_g$ ,  $T_c$  및  $\Delta T_c$  값을 나타낸 것이다. Ni첨가의 경우  $T_g$  및  $T_c$ 값은 전반적으로 감소하거나 거의 변화가 없다. Pd 및 Pt을 첨가한 경우도 유사한 경향을 나타내며 6at%Pt에서는  $T_g$ 가 나타나지 않는다.  $\Delta T_c$ 값은 첨가량의 영향을 거의 받지 않거나 오히려 감소되고 있음을 알 수 있다. 10족 원소인 Ni, Pd 및 Pt은 Fe와 혼합엔탈피( $\Delta H_{mix}$ )가 각각 -6J/mol, -19J/mol 및 -59J/mol로서 (-)의 값7)을 가지지만 첨가

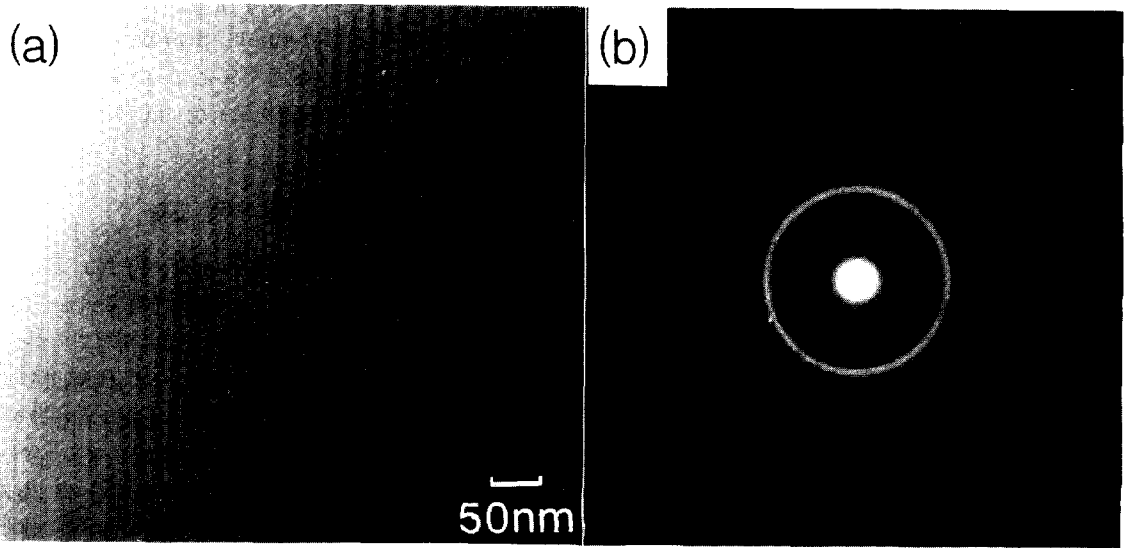


Fig. 2. Bright-field electron micrograph(a) and selected-area electron diffraction pattern(b) of a rapidly solidified  $Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4Cr_x$  alloy.

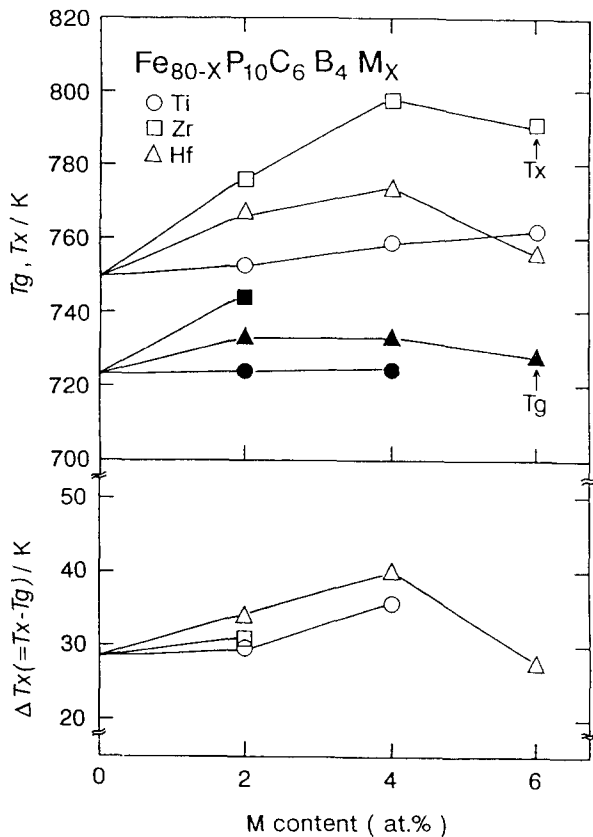


Fig. 3. Glass transition temperature( $T_g$ ), onset temperature of crystallization( $T_x$ ) and supercooled liquid region before crystallization( $\Delta T_x$ ) as a function of M content for amorphous  $Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4M_x$  ( $M = Ti, Zr, Hf, x = 2, 4, 6at\%$ ) alloys.

원소에 따른  $T_g$ ,  $T_x$  및  $\Delta T_x$  값은 Ti, Zr 및 Hf를 첨가한 경우와 상반되었다. 이러한 결과로 볼 때 Fe와 혼합엔탈피( $\Delta H_{mix}$ )가 (-)값을 가지는 원소의 첨가가 반드시 비정질형성을 증대시키는 것은 아니라고 사료된다.

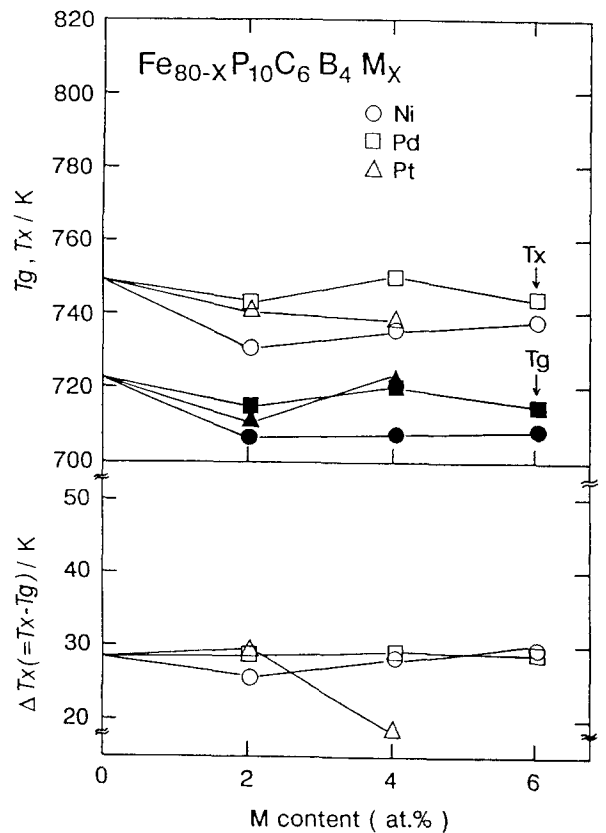


Fig. 4.  $T_g$ ,  $T_x$  and  $\Delta T_x$  as a function of M content for amorphous  $Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4M_x$  ( $M = Ni, Pd, Pt, x = 2, 4, 6at\%$ ) alloys.

전이금속의 첨가에 따른 화학적인 효과를 알아보기 위하여 Fig. 5에 합금원소 1원자당 평균외각전자밀도( $e/a$ )에 따른  $T_g$ ,  $T_x$ 의 변화를 나타내었다.  $Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4M_x$  ( $M = Transition Metal$ ) 합금은  $e/a$ 가 증가함에 따라  $T_g$  및  $T_x$ 가 감소하는 경향이 뚜렷하다.  $Fe_{80}P_{10}C_6B_4$  합금의  $T_g$ 는 748K이지만 Zr, Hf, Ti, V, Nb, Cr, Mo 등을 첨가하면  $e/a$

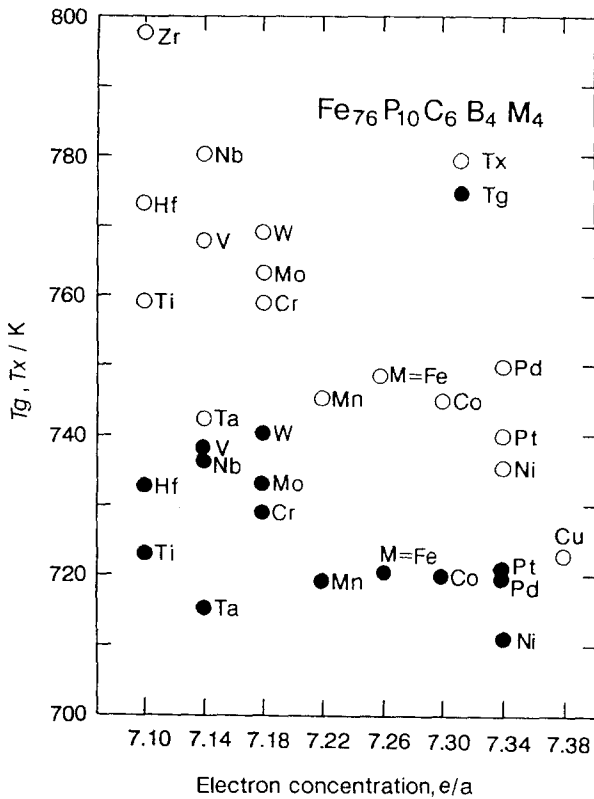


Fig. 5.  $T_g$  and  $T_x$  as a function of average outer electron concentration per one atom ( $e/a$ ) for amorphous  $Fe_{76}P_{10}C_6B_4M_x$  (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Pd, Pt or Cu) alloys.

가 7.26보다 작아지며  $T_g$ 는 최고 797K까지 상승하였다. 반면 Co, Pd, Pt, Ni, Cu 등을 첨가하면  $e/a$ 가 7.26보다 커지고  $T_g$ 는 최저 705K로 하강하였다.  $T_x$ 는  $Fe_{76}P_{10}C_6B_4$  합금에서 722K였으나  $e/a$ 가 상대적으로 작은 Zr, Hf, Ti, V, Nb, Mo, Cr, Mn 등을 첨가하면  $e/a$ 가 7.26보다 작아지고  $T_x$ 는 최고 743K까지 상승하였으며, 반면 Co, Pd, Pt, Ni 등을 첨가하면  $e/a$ 가 커지고  $T_x$ 는 최저 705K로 하강한다. 특히 Nb의 경우  $T_g$ 가 780K,  $T_x$ 는 735K로서  $\Delta T_c$ 는 45K이며 합금화로 인한  $T_g$ 의 변화보다는  $T_x$ 의 변화가 크게 나타났다.

$Fe-P-C$ 계 비정질합금에 3d 전이금속을 첨가할 때  $T_g$ 와  $e/a$ 의 관계를 정리하면, 외각전자밀도가 감소할수록  $T_g$ 는 증가하며<sup>1)</sup> 금속원자의 결합에 기여하는 s, d 전자가 비어 있을수록  $T_g$ 가 높게 된다고 하였다. 즉 금속원자(전이금속)의 공공전자가 많을수록 반금속 원자(P, C, B)의 외각 전자가 이동하기 쉬워 금속과 반금속의 양 원자가 강하게 화학결합하며 원자간의 결합력의 증대는 원자의 이동도(확산)를 저하시키고 그 결과 합금의 결정화 온도를 상승시킨다.

$e/a$ 가 작은 합금과 큰 합금의 열분석곡선을 비교하기 위하여  $Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4Ti_x$  ( $x=0, 2, 4, 6$ ) 합금과  $Fe_{76}P_{10}C_6B_4Pt_x$ ,  $Fe_{75}P_{10}C_6B_4Cu_x$  합금의 DSC 곡선을 조사하였다. Fig. 6에서 알 수 있듯이  $e/a$ 가 작은 Ti의 경우 첨가량이 6at%까지 증가하여도  $T_g$ 는 변화하지 않았다. 반면  $T_x$ 는 0at% Ti에서 6at% Ti으로 증가하면 748K에서 763K로 상승한다. 결정

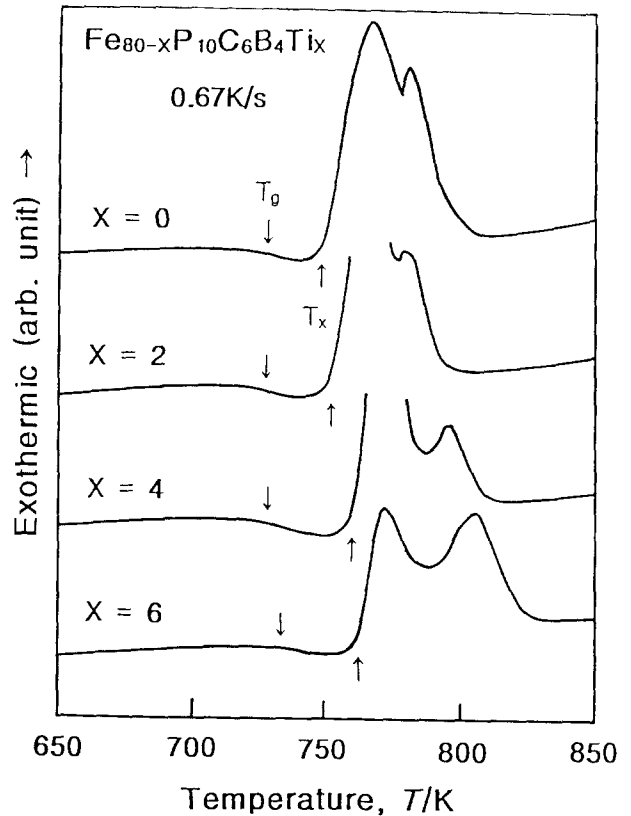


Fig. 6. Differential scanning calorimetric (DSC) curves of amorphous  $Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4Ti_x$  ( $x = 2, 4$  and 6at%) alloys.

화과정은 0% Ti의 경우 제1 결정화 피크온도 ( $T_{p1}$ ) 및 제2 결정화 피크온도 ( $T_{p2}$ )가 각각 766K 및 778K로 24K의 온도 폭을 갖는다. Ti의 첨가량이 증가할수록  $T_{p1}$  및  $T_{p2}$ 의 온도 폭은 증가하지만 Ti의 양이 6at%가 되어도 완전한 결정화의 분리는 일어나지 않는다.

반면 Fig. 7에 나타난 것처럼  $e/a$ 가 큰 합금의 경우로서 4at% Pt를 첨가하면  $T_g$ 가 저온 측으로 이동하여  $T_g$ 와의 온도 폭이 감소하므로  $\Delta T_c$ 는 현저히 감소하며 2at% Cu를 첨가하면  $T_g$ 는 보다 저온 측으로 이동하여  $T_g$ 는 나타나지 않는다.  $T_x$ 가 나타나지 않는 것은 원소의 첨가에 따른  $T_x$ 의 변화는 적은 반면  $T_g$ 는  $T_{p1}$  및  $T_{p2}$  사이의 온도 폭이 크게 되어  $T_g$ 보다  $T_g$ 가 저온 측으로 이동하기 때문이다. 그 결과  $e/a$ 가 큰 값을 갖는 Pt, Cu를 첨가하는 경우는 결정화도 완전히 2단계로 분리되어 일어난다.

Fig. 8에는  $Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4Cu_x$  합금을 결정화시켰을 때의 X-선 회절도형을 나타낸 것이다. 1단계의 결정화가 완료된 743K에서 600s 열처리한 경우 비정질상중에 bcc-Fe만이 석출하고 있으며, 2단계의 결정화가 완료된 802K에서 600s 열처리하면 bcc-Fe와  $Fe_3P$ ,  $Fe_3C$ ,  $Fe_3B$  등의 화합물상이 석출한다.  $Fe-P-C-B$ 계 비정질합금에서 반금속의 양이 20at% 내외일 경우 저온 측의 결정화에 해당하는 결정상은 bcc-Fe이며 고온 측의 결정화에 해당하는 결정상은 반금속의 화합물상이다<sup>2)</sup>. 이것을 근거로 할 때 Fig. 7의 Ti를 첨가한 경우 bcc-Fe와  $Fe_3P$ ,  $Fe_3C$ ,  $Fe_3B$  등의 화합물

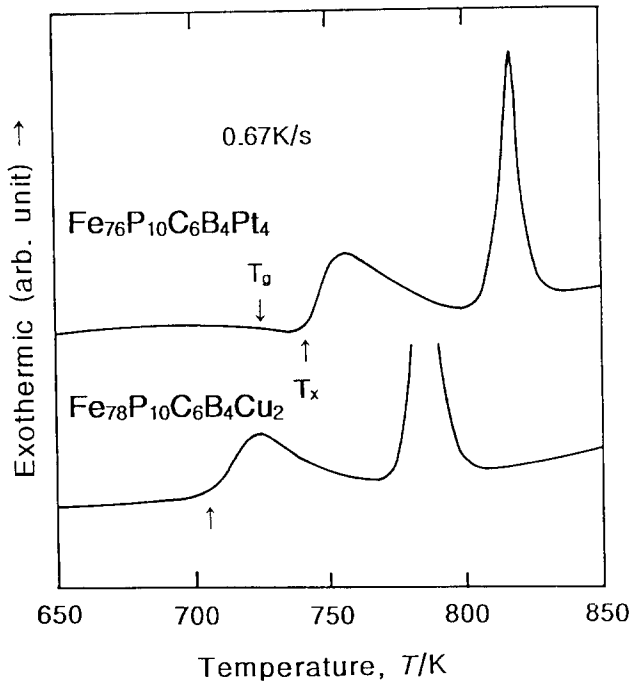


Fig. 7. DSC curves of amorphous  $Fe_{76}P_{10}C_6B_4Pt_4$  and  $Fe_{78}P_{10}C_6B_4Cu_2$  alloys.

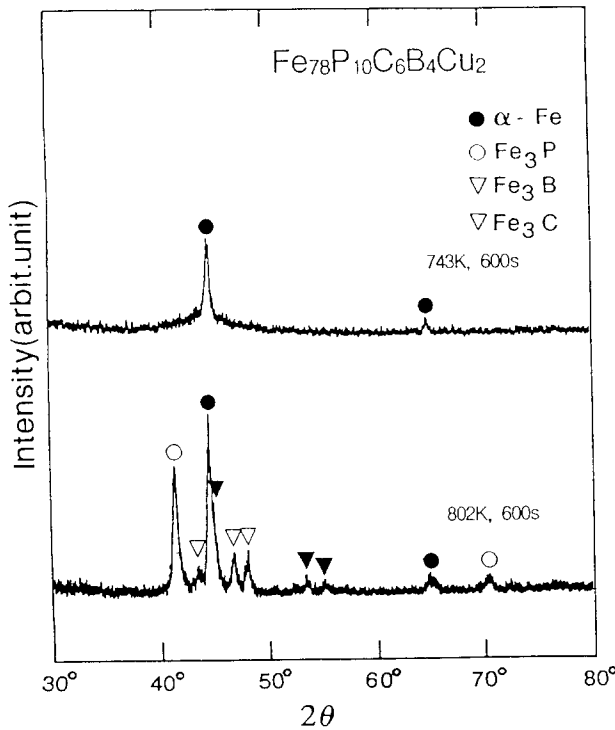


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of a amorphous  $Fe_{78}P_{10}C_6B_4Cu_2$  alloy annealed for 600s at 743 and 802K.

상이 작은 온도구간에서 함께 석출되기 때문에 결정화가 지연된다고 사료되며 Fe-P-C-B계 비정질합금의 e/a값을 기준으로 볼 때 이 값이 작은 합금의 경우 소량의 천이금속을 첨가하면 결정화과정은 큰 변화를 보이지 않지만 이 값이 큰 합금의 경우는 결정화의 분리를 촉진시키는 것을 알 수 있다.

본 연구 결과  $T_g$ 는 몇몇 원소의 경우를 제외하고는 e/a

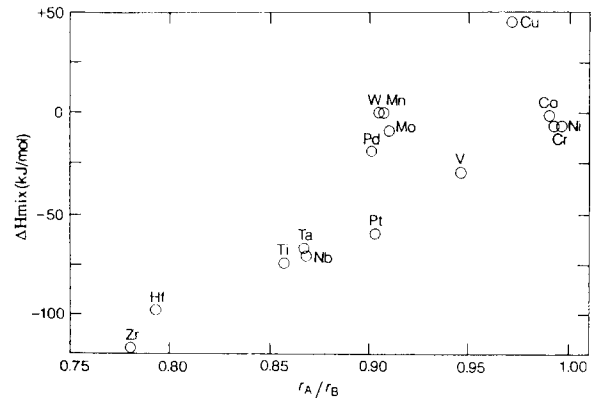


Fig. 9. Relationship between ratio of atomic size and mixing enthalpy ( $r_A = Fe, r_B =$  transition metal).

가 감소함에 따라서 상승하였으며,  $T_g$ 도 대체로  $T_c$ 와 같은 경향을 나타내었다. 그러나 첨가량에 따른 온도 변화의 폭은  $T_g$ 의 경우가  $T_c$ 보다 작게 나타났으며 따라서  $\Delta T_c$ 를 증가시키기 위해서는  $T_g$ 가 조성의존성이 적으므로  $T_c$ 를 상승시키는 합금설계가 필요하다고 사료된다.

Fig.9는 Fe기 2원합금계의 조성비가 1:1 인 경우의 혼합엔탈피( $\Delta H_{mix}$ ) 및 원자반경비( $r_A/r_B$ )의 관계를 나타내었다. 원자반경비( $r_A/r_B$ )가 1에 가까운 Co, Ni 및 Cr의 경우  $\Delta H_{mix}$ 는  $-20kJ/mol$  이하인 반면 0.95이하인 원소들은 ( $r_A/r_B$ )값이 작아질수록 거의 직선적으로 (-)의 큰 값을 나타낸다. 특히 ( $r_A/r_B$ )값이 0.90이하인 Zr, Hf, Ti, Ta, Nb 등은  $-50kJ/mol$ 이하의  $\Delta H_{mix}$ 를 나타낸다. Fe기 비정질합금의 경우  $\Delta T_c$ 값은 반금속 P, C 및 B의 조성의존성이 매우 크며(9) 천이금속을 첨가한 경우 대체로  $\Delta H_{mix}$ 가 (-)로 큰 값을 갖는 원소에서  $\Delta T_c$ 가 증대되고 있음을 알 수 있다. 이처럼  $\Delta H_{mix}$ 가 (-)로 큰 합금에서는 원자간의 결합성이 강하기 때문에 과냉각 액체의 점성은 증가하고 냉각과정에서 원자의 재배열이 곤란하게 되므로  $T_g$  및  $T_c$ 가 상승된다고 사료된다.

#### 4. 결 론

$Fe_{80-x}P_{10}C_6B_4M_x$  ( $x \leq 6at\%$ ) 조성에서 천이금속 ( $M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Pd, Pt$  및  $Cu$ )를 첨가하여 이들 원소가 유리화온도( $T_g$ ), 결정화개시온도( $T_c$ ) 및 과냉각액체구간( $\Delta T_c (= T_c - T_g)$ )에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 평균외각전자밀도(e/a)를 감소시키는 Hf, Ta, Mo 등을 첨가하면 결정화의 분리는 억제되었으며  $\Delta T_c$ 가 40K 이상으로 증가하였다.
- 2) e/a를 증가시키는 Mn, Co, Ni 등을 첨가하면 결정화가 2단계로 일어나고  $\Delta T_c$ 는 30K 이하로 감소하였으며 2at% 이상의 Cu를 첨가하면  $T_g$ 는 나타나지 않았다.
- 3)  $T_c$  및  $T_g$ 는 e/a가 감소할수록 상승되었으며 이러한 원인은 천이금속과 반금속(P, C, B)의 결합력이 증대되어 원자이동도(확산)를 저하시키기 때문으로 사료된다.
- 4) Fe와의  $\Delta H_{mix}$ 가 (-)로 큰 값을 갖는 Zr, Hf, Ti, Ta,

Nb 등을 첨가하거나 원자반경비가 0.95보다 작은값을 갖는 Mo, W 등을 첨가한 경우 대체로 T<sub>g</sub> 및 ΔT<sub>g</sub>가 증가되었다.

참 고 문 헌

1. H.J. Leamy, H.H. Chen and T.T. Wang : Met. Trans., Vol. **3**, p. 669 (1972).
2. 奈賀正明, 橋本功二, 増本 健 : 日本金屬學會誌, Vol. **9**, p. 835 (1974).
3. H. Fujimori, T. Mosumoto, Y. Obi and M. Kikuchi : Japan. J. Appl. Phys., Vol. **13**, p. 267 (1974).
4. B.C. Giessen : Proc. of 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol. **1**, p. 23, Sendai Japan (1981).
5. 水谷宇一朗 : 金屬, Vol. **59**, No.3, p. 29 (1988).
6. 増本 健 編著 : "アモルファス基礎", オーム社 (1982).
7. R. Boom, F.R. De Boer, A.K. Niessen and A. R. Miedema : Physica, Vol. **115B**, p. 285 (1983).
8. N. Naka, S. Tomizawa, T. Watanabe and T. Masumoto : Proc. 2nd Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, p. 273, MIT Press (1975).
9. 鞠辰善, 陳永喆, 全遇龍, 李放浩 : 大韓金屬學會 秋季學術講演 發表概要, p. **286** (1996).