

## Fe-P-C-B-(Al-Ge)계 비정질합금의 열적 안정성과 등온결정화 거동

전우용 · 국진선\* · 배인성\*\* · 설경원\*\*

광양대학 제철금속과

\*한려대학교 제철금속학과

\*\* 전북대학교 공과대학 신소재공학부, 신소재개발연구소

### Thermal Stability and Behavior of Isothermal Crystallization in Fe-P-C-B-(Al-Ge) Amorphous Alloys

Woo-Young Chon, Jin-Sun Gook\*, In-Seong Bae\*\* and Kyeong-Won Seol\*\*

Dept. of Iron Manufacture & Metallurgical Engineering, Kwangyang College, Kwangyang, 545-800

\*Dept. of Iron Manufacture & Metallurgical Engineering, Hanlyo University, Kwangyang, 545-800

\*\*Institute of Advanced Materials Development, Dept. of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University, Chonju, 561-756

(1998년 8월 10일 받음, 1998년 9월 17일 최종수정본 받음)

**초록** Fe기 비정질합금에서 과냉각액체영역의 유무에 따른 열적 안정성을 비교평가하기 위하여 결정화온도 이하에서 유리천이가 나타나지 않는  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  합금과 52K의 과냉각 액체영역을 갖는  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  glassy 합금을 열분석하였다. 등온결정화에 의한 열분석의 결과 JMA plot의 n값은  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  합금이 1.8~2.2이고 과냉각 액체영역을 갖는  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  합금이 2.5~4.0으로서 후자의 경우가 열적으로 안정하였다. 결정화의 양상은  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  합금의 경우 핵생성속도가 일정할 때 확산율속에 의해 결정입자가 성장하는 반면  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  glassy 합금의 경우 핵생성속도가 일정할 때 계면율속으로 결정입자가 성장한다.  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  합금 및  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  합금의 결정화에 필요한 활성화에너지, 핵생성 및 성장에 필요한 활성화에너지는 각각 371, 353kJ/mol, 그리고 324, 301kJ/mol 및 301, 273kJ/mol로서 과냉각 액체영역을 갖는 합금이 열적으로 안정하다고 판단된다.

**Abstract** Thermal properties of Fe-base amorphous alloys were investigated.  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  and  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  amorphous alloys were fabricated by melt spinning method and thermal analysis was done by differential scanning calorimeter. After isothermal crystallization, the Avrami exponents of  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  and  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  amorphous alloys were 1.8~2.2 and 2.5~4.0, respectively. It means the former alloy shows diffusion controlled growth and the latter one shows interface controlled growth. For  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  and  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  amorphous alloys, the activation energies of isothermal crystallization was 353 and 371kJ/mol. Also the activation energies of nucleation and growth were 301, 324kJ/mol and 273, 301kJ/mol, respectively. Thus  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  amorphous alloy is considered to be more stable than  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  amorphous alloy.

### 1. 서 론

결정화 이전에 넓은 과냉각 액체영역을 나타냄으로서 열적 안정성이 높고, 기계적 강도 및 자기적 특성이 양호한 Fe기 비정질합금에 대한 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다. 결정화개시온도( $T_g$ )보다 저온측에서 유리천이온도( $T_f$ )를 가지며 결정화 이전에 과냉각액체상태를 나타내는 합금은 일반적인 비정질합금(amorphous alloy)과 구분하여 glassy 합금으로 부르고 있다. 1968년 Chen과 Turnbull<sup>1)</sup>은 액체급냉된 Au-Ge-Si비정질합금의 비열이 일정한 온도에서 불연속적으로 변하는 것을 실험적으로 확인하였으며 이것이 나중에 glassy 합금으로서 주목을 받게 된 최초의 비정질합금이다. 이러한 glassy 합금은 대부분 결정화가 1단계로 일어나며 결정화온도가 고온측으로 이동하므로 열적으로 안정하다는 특징을 갖는다. 또  $\Delta T_x (=T_x - T_g)$

로 정의되는 과냉각 액체영역이 클수록 비정질형성이 용이하며, 비정질화에 필요한 임계냉각속도는 작기 때문에 이 영역이 넓은 조성을 갖는 glassy 합금을 개발하는 것은 광범위한 공업재료로서 응용하는데 중요한 요소이다. 즉 비정질 형성능을 증가시켜 보다 두껍고 큰 형태의 비정질재료를 얻게 되면 자성재료, 연료전지, 초전도재료, 수소저장합금, 트랜지스터 등으로 응용범위가 넓어지기 때문에 비정질 형성능은 공업적으로 중요한 의미를 갖는다. 그러나 대부분의 Fe기 비정질합금은 융점( $T_m$ )이 높고 유리화온도( $T_f$ )가 낮기 때문에 비정질형성의 용이성을 판단하는 일반적인 척도인  $T_f/T_m$ 값이 작고 비정질형성에 필요한 임계냉각속도가 매우 크다는 단점이 있다. 이러한 이유로 액체급냉법을 이용하여 제조되는 Fe기 비정질합금의 형상은 대부분이 박막, 세션 및 분말의 형상에 한정되었고 유리천이현상을 이용한 벌크재의 제조 등에 관한 연구는 최근에야 이루어지게

되었다.<sup>2)</sup>

일반적으로 Fe 기 비정질합금의 형성능을 증가시키기 위하여 C, P, B, Si, Ge 등의 원소들을 첨가하는데 그 중 20at.%의 반금속원소를 갖는 Fe-P-C-B 계 비정질합금의 일부 조성은 약 20~30K의 과냉각 액체영역( $\Delta T_x$ )을 나타낸다.<sup>3)</sup> Fe-순금속-반금속원소계 중 포화자속밀도가 1.3Tesla(T)이고 60K 이상의 과냉각 액체영역을 갖는  $Fe_{72}P_{11}C_6B_4Al_5Ga_2$  비정질합금에서는 2%내외의 Ga을 첨가함으로서 15K 이상의  $\Delta T_x$ 를 증가시킬 수 있다고 보고되었다.<sup>4)</sup> 한편 Ge은 원자반경 및 Fe와의 혼합엔탈피가 Ga과 유사하기 때문에<sup>5)</sup> Ga 대신 Ge을 첨가할 경우  $\Delta T_x$ 값을 증가시켜 비정질 형성능 및 열적 성질의 거동이 보다 향상되는 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup>

비정질합금에서의 결정화는 비평형상태에서 발생하는 상변태이며 준안정한 비정질상태에서 안정한 결정상태로 변태가 일어나는 기구와 속도는 조성, 핵생성 자리의 확산인자, 시편의 열이력 등에 의존한다. 특히 과냉각 액체영역을 갖는 비정질합금의 경우는 대부분 1단계의 결정화거동을 나타내며  $T_g$  이하에서 과냉각 액체영역을 갖는 경우 핵의 성장이 지연되어 고온에서 결정화가 이루어지므로 열적 안정성이 향상되는 것으로 생각된다. 그러나 Fe 기 비정질합금의 경우 과냉각 액체영역의 큰 과냉도를 이용하여 벌크재<sup>2)</sup>가 제조되었음에도 불구하고 과냉각 액체영역의 유무에 따른 열적 안정성의 차이에 관한 연구는 없었다.

따라서 본 연구에서는 Fe 기 비정질합금의 열적 안정성을 비교평가하기 위해서 유리천이가 나타나지 않는  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  비정질합금과 52K의 과냉각 액체영역을 갖는  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  glassy 합금에 대해 등온유지 및 승온과정에 따른 열분석을 시행하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 고순도의 전해철(99.99%)과 Fe-14wt.%B, Fe-26wt.%P 및 Fe-3.85wt.%C의 모합금을 사용하였고 최종적인 시료의 모합금은 Ar가스 분위기의 고주파유도 용해장치를 이용하여 제조하였다. 비정질 리본재는 Ar분위기의 멜트 스피닝장치에 의해 얻었다. 이때 롤의 회전속도는 약 40m/s~50m/s로 하였다. 상분석은 단색 Cu K $\alpha$ 를 사용하는 X선 회절법에 의해서 수행하였으며 측정조건은 2°/min의 속도로 2θ가 20°에서 80°까지의 범위로 하였다. 액체급냉한 리본재의 결정화거동을 분석하기 위해서 시료를 10<sup>-2</sup>Pa 이상의 진공상태에서 석영관중에 봉입하고 전기로증에서 열처리한 후 수냉하였다. 전기로는 자동온도조절기로 ±3K의 범위에서 온도를 제어하였다. 액체급냉한 리본재의 열적 성질의 조사는 시차주사열량분석계(DSC)를 이용하였다. 표준시료는  $Al_2O_3$ 분말을 사용하였으며 시료중량을 약 10mg으로 하여 0.08~0.67K/s의 승온속도로 측정하였다.

## 3. 실험결과

### 3.1 등온결정화 거동

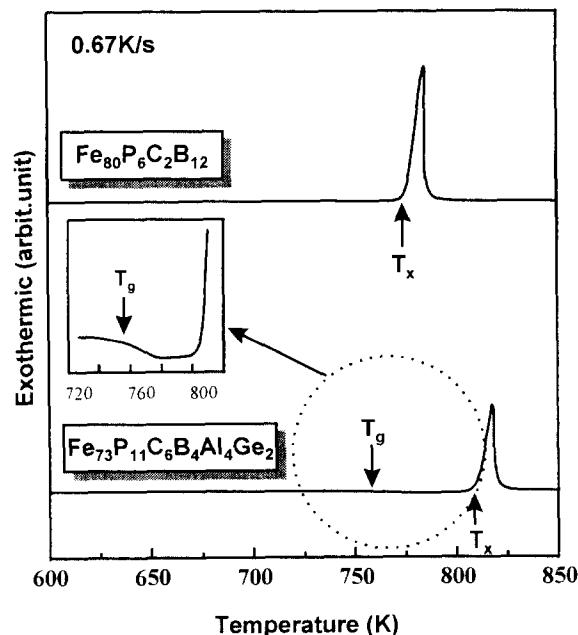


Fig. 1. DSC curves of rapidly solidified  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  and  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  alloys.

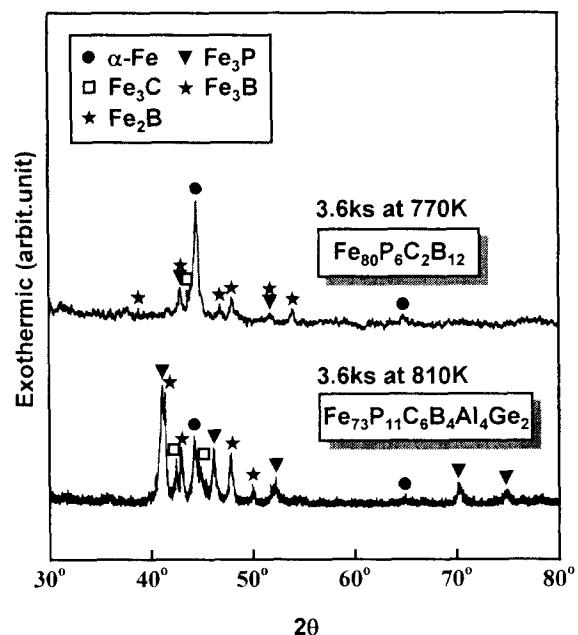


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  and  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  alloys annealed for 3.6ks at 770K and 810K.

그림 1은 액체급냉법으로 제작한  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  합금 및  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  합금의 DSC곡선으로 이때 승온속도는 0.67K/s이다. 두 합금 모두 1단계의 결정화거동을 보이지만  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  합금은 유리천이현상이 나타나지 않는다. 반면 glassy 구조를 갖는  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  합금의  $T_g-T_x$ 는 각각 753K 및 805K로  $\Delta T_x$ 는 52K이며 결정화의 개시가 고온영역까지 억제되기 때문에 열적으로 안정하다는 것을 알 수 있다.

그림 2는  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  합금 및  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  합금을 DSC상의 결정화가 종료된 770K 및 820K에서 3,600초 동안 어닐링한 후의 X-선회절패턴을 나타낸 것이다.  $Fe_{80}$

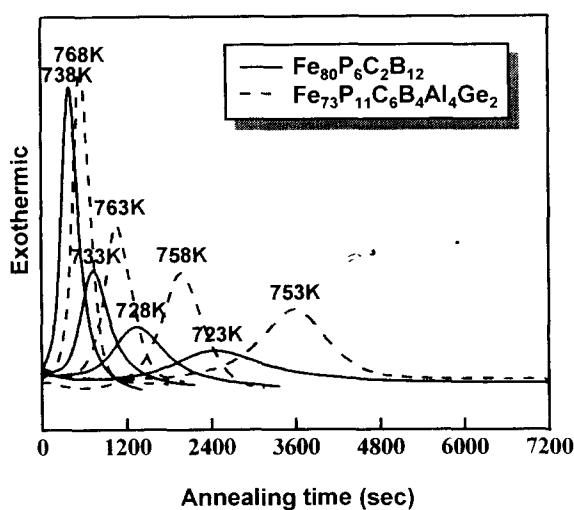


Fig. 3. Isothermal DSC curves at various temperatures for  $\text{Fe}_{80}\text{P}_6\text{C}_2\text{B}_{12}$  and  $\text{Fe}_{73}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Al}_4\text{Ge}_2$  amorphous alloys.

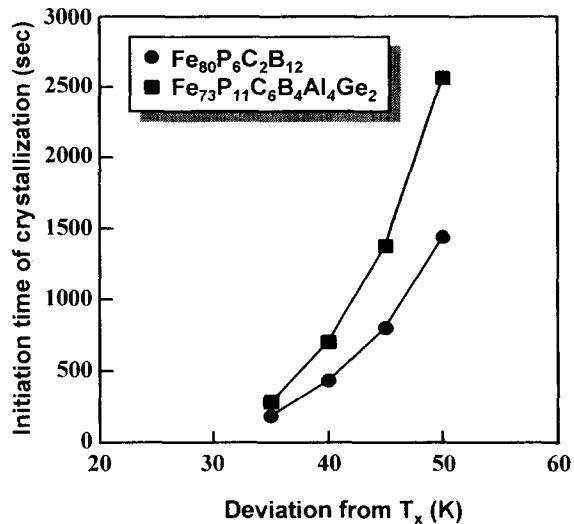


Fig. 4. Initiation time of crystallization of amorphous  $\text{Fe}_{80}\text{P}_6\text{C}_2\text{B}_{12}$  and  $\text{Fe}_{73}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Al}_4\text{Ge}_2$  alloys.

$\text{P}_6\text{C}_2\text{B}_{12}$  합금의 석출상은  $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_3(\text{P}, \text{C}, \text{B})$  등이다. 반면  $\text{Fe}_{73}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Al}_4\text{Ge}_2$  합금은  $\alpha$ -Fe(Al, Ge),  $\text{Fe}_3(\text{P}, \text{C}, \text{B})$  및  $\text{Fe}_2\text{B}$ 의 혼합상으로 구성되며 Ge을 포함하는 석출상은 나타나지 않는 반면 석출상의 수가 현저히 증가하고 있다. 따라서 이들 비정질합금의 결정화는 유사한 석출형태를 갖고 있지만 결정화과정에서 Al이나 Ge의 고용에 의해  $T_x$ 가 증가하는 것으로 보아 결정화를 지연시킨다는 것을 의미한다.<sup>7)</sup>

$\text{Fe}_{80}\text{P}_6\text{C}_2\text{B}_{12}$  합금을  $T_x$  이하 738~723K의 온도구간에서 등온유지하고,  $\text{Fe}_{73}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Al}_4\text{Ge}_2$  합금을 과냉각 액체영역에 해당하는 768~753K의 온도구간에서 등온유지하여 얻은 결정화의 발열곡선을 그림 3에 나타내었다. 두 합금 모두 결정화피크는 유지온도가 낮아짐에 따라서 장시간축으로 이동하며 완만한 형상을 나타낸다. 또한 등온유지 온도가 저하함에 따라서 잠복시간은 증가하고 비정질구조를 유지하고 있는 시간이 길어진다. 발열이 시작되기 이전의 잠복기에는 두 합금 모두 각각 비정질상태 및 metallic glass

상태를 유지하고 있으나 잠복기에 생성된 핵이 성장하면서 핵생성-성장형의 발열곡선을 나타내고 있다. 두 합금은 모든 온도에서 단일발열피크를 나타내지만  $\text{Fe}_{73}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Al}_4\text{Ge}_2$  glassy 합금은 과냉각 액체영역이 없는  $\text{Fe}_{80}\text{P}_6\text{C}_2\text{B}_{12}$  합금과 비교하면 잠복시간은 등온유지온도가 저하함에 따라서 증가하고 glass구조를 유지하고 있는 시간이 길어지는 것을 알 수 있다.

그림 4는  $\text{Fe}_{80}\text{P}_6\text{C}_2\text{B}_{12}$  합금과 과냉각 액체영역을 갖는  $\text{Fe}_{73}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Al}_4\text{Ge}_2$  합금의 등온유지에 따른 결정화 잠복시간의 등온유지 온도의존성을 나타내고 있다. 그림의 가로축은 결정화온도로부터 각각의 등온변온온도의 차이 ( $\Delta T$ )를 나타낸 것이다. 두 합금 모두 결정화온도로부터 낮아짐에 따라서 잠복시간은 급격히 증가하고  $\text{Fe}_{80}\text{P}_6\text{C}_2\text{B}_{12}$  합금보다  $\text{Fe}_{73}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Al}_4\text{Ge}_2$  합금이 길다는 것을 알 수 있다. 따라서 과냉각 액체영역을 갖는 비정질합금의 경우가 열적으로 더욱 안정하다는 것을 알 수 있다.

### 3.2 상변태의 거동

본 연구에서는 발열량의 시간에 대한 적분값을 결정화분율로 가정하였다. 그림 5에는  $\text{Fe}_{80}\text{P}_6\text{C}_2\text{B}_{12}$  비정질합금과  $\text{Fe}_{73}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Al}_4\text{Ge}_2$  glassy 합금의 등온유지온도에서의 결정화 분율의 변화를 나타내었다. 기울기는 결정화속도에 해당된다. 두 합금은 모든 온도에서 결정화의 잠복시간 이후 초기에는 결정화속도가 작고 정상적인 속도에 도달한 후 결정화 완료 직전에 다시 속도가 작아지는 전형적인 Avrami형의 S곡선을 나타내고 있다. 결정화의 말기에서는 석출한 결정입자의 충돌에 의해 결정성장이 방해를 받기 때문에 결정화속도는 처음과 나중에는 작아지게 된다. 본 연구에서는 결정화거동에 핵생성, 성장 등이 영향을 미치는 정상적인 결정화속도를 갖는 20~80%의 결정화분율에 대한 결과를 속도론적으로 해석하였다.

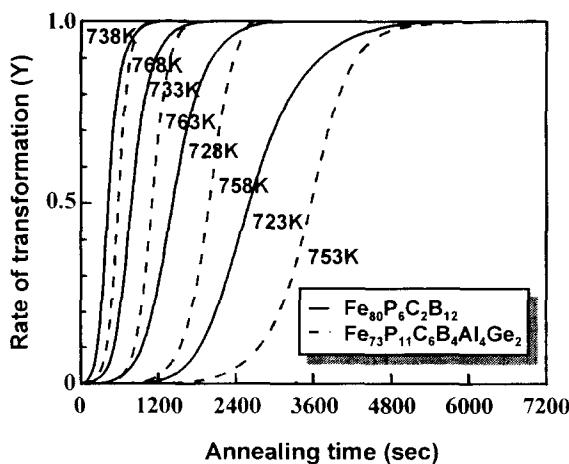


Fig. 5. Rate of transformation(Y) of  $\text{Fe}_{80}\text{P}_6\text{C}_2\text{B}_{12}$  and  $\text{Fe}_{73}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Al}_4\text{Ge}_2$  amorphous alloys as a function of annealing time for various isothermal annealing temperatures.

일반적으로 상변태는 핵생성과 성장의 두가지 과정을 포함하며 잠복기 이후에는 핵생성과 성장이 급격히 진행한다.<sup>8)</sup> 등온상변태에서 이러한 종류의 반응진행은 변태분율

을 Y, 잠복시간을 제외한 등온유지시간을 t로 하면 다음과 같은 Avrami식에 의해 나타낼 수 있다.

$$Y = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

여기서 k는 성장에 관한 함수, n은 상변태의 양식에 지배받는 상수로 핵생성 메카니즘이다. 위의 식(1)은 아래와 같은 형으로 자주 이용되고 있다.

$$\ln(-\ln(1-Y)) = n \ln k + n \ln t \quad (2)$$

식(2)는 Johnson-Mehl이 강의 오스테나이트로부터 펴열라이트의 생성에 대해 n=4라고 처음으로 제안하였기 때문에 Johnson-Mehl-Avrami(JMA)식<sup>9)</sup>이라 부른다. 이때 n값이 크다는 것은 활성화에너지가 크고 결정화온도가 높아서 열적으로 안정하다는 것이다. 식(2)에 근거하여 그림 5를 다시 프로트하면 그림 6과 같은 직선관계가 얻어진다.

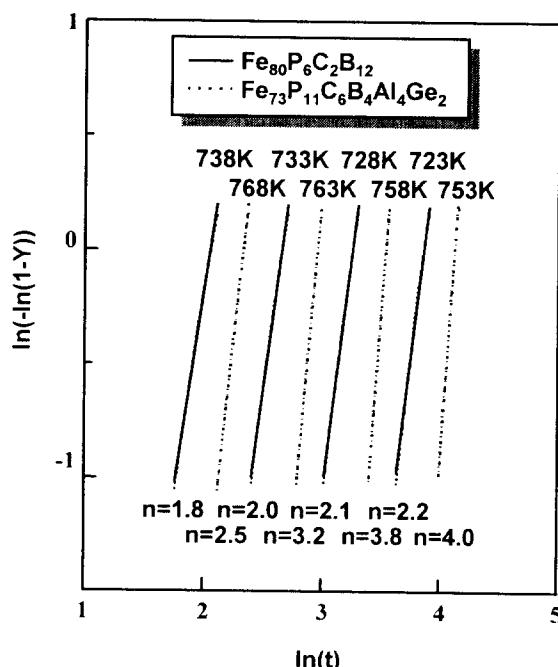


Fig. 6. The change in  $\ln(-\ln(1-Y))$  with the isothermal annealing time ( $\ln(t)$ ) for  $\text{Fe}_{80}\text{P}_6\text{C}_2\text{B}_{12}$  and  $\text{Fe}_{73}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Al}_4\text{Ge}_2$  amorphous alloys.

이때 n값은 J-M-A plot의 기울기로부터 최소자승법으로 구하였다. 이처럼 각각의 온도에서 양호한 직선성을 나타내는 J-M-A plot는 이 온도영역에서의 등온결정화과정이 단일 결정화기구에 의해 지배되고 있다는 것을 의미한다.<sup>10)</sup>  $\text{Fe}_{80}\text{P}_6\text{C}_2\text{B}_{12}$  비정질합금의 경우 n값은 1.8~2.2의 범위에 있으므로 결정화는 일정한 핵생성속도를 갖을 때 결정입자가 확산율속(diffusion controlled growth)에 의해 성장하는 것을 나타낸다. 반면  $\text{Fe}_{73}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Al}_4\text{Ge}_2$  glassy 합금의 경우는 2.5~4.0의 범위에 있으므로 결정화는 일정한 핵생성속도를 갖을 때 계면율속(interface controlled growth)에 의해 결정입자가 성장한다고 생각된다.

#### 4. 고찰

비정질합금의 결정화거동은 열활성화과정이며 승온조건에 따라 결정화온도 뿐만 아니라 핵생성-성장속도도 변화한다. 그러나 핵이 생성할 때 열변화는 검출되지 않기 때문에 열분석으로 검출이 가능한 것은 결정성장이 일어나는 경우이다.

비정질합금의 결정화에 대한 활성화에너지를 구하기 위해서 DSC에서 승온속도( $\alpha$ )를 변화시켜 결정화의 피크온도( $T_p$ )를 구하고, Kissinger의 식(3)에 근거하여  $\ln(\alpha/T_p^2)$ 와  $1/T_p$ 의 Kissinger plot를 그려 얻어지는 직선을 이용하였다.<sup>11)</sup>

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) = -\frac{Q}{RT_0} + \text{const} \quad (3)$$

(3) 식에 의해 얻어진  $\text{Fe}_{80}\text{P}_6\text{C}_2\text{B}_{12}$  및  $\text{Fe}_{73}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Al}_4\text{Ge}_2$  합금의 결정화온도에 따른 Kissinger plot를 그림 7에 나타내었다. 활성화에너지는  $\text{Fe}_{80}\text{P}_6\text{C}_2\text{B}_{12}$  합금이 353kJ/mol이고 과냉각 액체영역을 갖는  $\text{Fe}_{73}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Al}_4\text{Ge}_2$  합금이 371kJ/mol이었다.  $\Delta T_x$ 의 크기는 결정화에 대한 과냉각 액체영역을 갖는 합금의 안정성을 나타내며 활성화에너지는 결정화에 대한 에너지의 장벽을 의미하므로 본 연구에서 사용한 Fe기 비정질합금 중 과냉각 액체영역의 존재여부에 따른 열적 안정성의 평가에는 Kissinger법이 잘 적용된다고 생각된다.

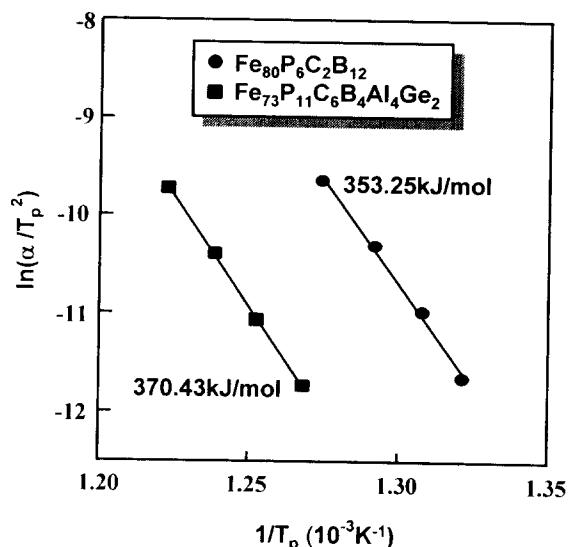


Fig. 7. Kissinger plots of  $\text{Fe}_{80}\text{P}_6\text{C}_2\text{B}_{12}$  and  $\text{Fe}_{73}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Al}_4\text{Ge}_2$  amorphous alloys.

일반적으로 고체금속의 열활성화과정에서는 Arrhenius식에 의해 활성화에너지를 구한다.<sup>12)</sup> 온도 이외의 조건이 일정할 때 활성화과정에 관한 물성치 k의 온도의존성은 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$k = B \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (4)$$

여기서  $B$ 는 진동인자라 불리는 상수,  $Q$ 는 겉보기활성화 에너지(활성화자유에너지),  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도이다. 이 식의 양변에 자연대수를 취하면 다음과 같다.

$$\ln k = \ln B - \left( \frac{Q}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) \quad (5)$$

따라서  $\ln k$ 를  $1/T$ 에 대하여 프로트할 때의 기울기를  $R$ 로 나눈 것이 활성화에너지이다. 이때  $k$ 를 잠복시간으로 취하면 핵생성의 활성화에너지를 구할 수 있고, 일정한 결정화분율에 도달하기까지의 시간으로 가정하면 결정화의 활성화에너지를 얻을 수 있다.

그림 8은 이러한 Arrhenius plot를 나타낸 것이다.  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  합금 및  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  합금 모두 양호한 직선성을 보였으며 핵생성 및 성장의 활성화에너지는 각각 301 및 273kJ/mol, 324 및 301kJ/mol로 나타났다. 따라서  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  합금의 경우가  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  합금에 비하여 핵생성 및 핵성장에 대한 활성화에너지가 큰 것으로 보아 열적 안정성이 우수한 것을 알 수 있다.

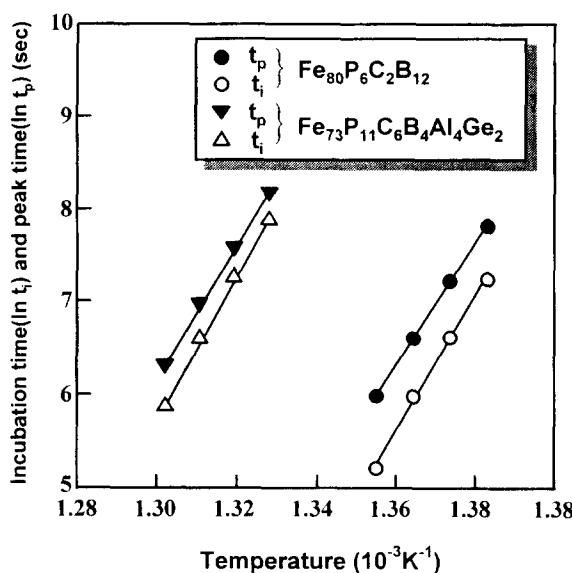


Fig. 8. Arrhenius plots of the incubation and peak time for  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  and  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  amorphous alloys.

일반적으로 비정질재료의 과냉도를  $T_r = T_m - T$  또는  $\Delta T_r = 1 - T$ 로 하면 핵생성속도  $I$ 와 성장속도  $U$ 는 아래의 식<sup>13)</sup>으로 나타낼 수 있다.

$$I = \frac{k_n}{\eta} \exp \left( \frac{-b \alpha^3 \beta^3 T_r}{\Delta T_r (1 + \Delta T_r)} \right) \quad (6)$$

$$U = \frac{k'_n}{\eta} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\beta \Delta T_r}{\Delta T_r} \right) \right] \quad (7)$$

여기서  $k_n$ 과  $k'_n$ 은 속도상수,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 상수,  $\eta$ 는 점성이 다. 핵생성과 성장은 윗식에서 나타낸 것처럼 점성에 큰 영향을 받고 있다. 따라서 점성의 온도에 따른 변화가 현저하다면 과냉각액체에 있어서 결정화기구가 온도에 따라서 크게 변화하는 것을 알 수 있다.

## 5. 결 론

유리천이가 나타나지 않는  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  비정질합금과 52K의 과냉각 액체영역을 갖는  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  비정질합금의 열적 안정성( $\Delta T_r$ ,  $n$  및  $Q$ )과 등온결정화거동을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 결정화의 잠복시간은 등온유지온도가 낮아짐에 따라  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  합금보다 과냉각 액체영역을 갖는  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  합금이 보다 증가하였다.

2) JMA plot의  $n$ 값은  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  합금이 1.8~2.2이고 과냉각 액체영역을 갖는  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  합금이 2.5~4.0로써 후자의 경우가 열적으로 안정하다는 것을 알 수 있다.

3)  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  합금의 결정화는 핵생성속도가 일정할 때 확산율속에 의해 결정입자가 성장하며,  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  glassy 합금의 결정화는 핵생성속도가 일정할 때 계면율속에 의해 결정입자가 성장한다.

4)  $Fe_{73}P_{11}C_6B_4Al_4Ge_2$  합금 및  $Fe_{80}P_6C_2B_{12}$  합금의 결정화에 필요한 활성화에너지, 핵생성 및 성장에 필요한 활성화에너지는 각각 371, 353kJ/mol, 그리고 324, 301kJ/mol 및 301, 273kJ/mol로써 과냉각 액체영역을 갖는 합금이 열적으로 안정하다고 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. H. S. Chen and D. Turnbull, J. Chem. Phys., **48**, 2560 (1968)
2. A. Inoue, Y. Shinohara and J. S. Gook, Mater. Trans., JIM, **36**, 1427 (1995)
3. J. S. Gook, Y. C. Jin, W. Y. Chon and M. H. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **36**, 1439 (1998)
4. A. Inoue and J. S. Gook, Mater. Trans., JIM, **36**, 1180 (1995)
5. F. R. de Bore, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Nissen, *Cohesion in Metals*, pp. 383, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1988)
6. A. Inoue and J. S. Gook, Mater. Trans., JIM, **36**, 1282 (1995)
7. A. Inoue and J. S. Gook, Mater. Trans., JIM, **36**, 1180 (1995)
8. J. Burke, *The Kinetics of Phase Transformation in Metals*, Pergamon Press, Oxford, (1965)
9. W. A. Johnson and R. F. Mehl, Trans. AIME., **135**, 153 (1939)
10. K. Utsugi and K. Kawamura, Trans., JIM, **21**, 269 (1980)
11. H. E. Kissinger, Anal. Chem., **29**, 1702 (1957)
12. K. Hirano, *Properties of Metal*, Metallurgical Engineering Series 7, pp. 159, Jpn. Inst. Met., Sendai, (1977)
13. D. Turnbull, Content. Phys., **10**, 473 (1969)