

非晶質 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 합금의 腐蝕 및 abrasive 磨耗 성질에 미치는 結晶化 열처리의 영향*

金鍾常 · 姜仁遠 · 邊秀一

한국 과학기술원 재료공학과

The Effect of Crystallizing Heat Treatments on the Corrosion and Abrasive Wear Behaviours of Amorphous $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ Alloy

Jong-Sang Kim · In-Won Kang and Su-Il Pyun

*Department of Materials Science and Engineering,
 Korea Advanced Institute of Science and Technology*

The corrosion and abrasive wear characteristics of $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ metallic glass have been studied as a function of crystallizing heat treatment by using both immersion test and potentiodynamic polarization techniques in 1 N H_2SO_4 solution at $30^\circ C$, and also pin-on-disc type abrasive wear test method. The degree of crystallization was realized by means of X-ray diffraction before and after crystallizing heat treatment. It has been found that the crystallized state, annealed state, and amorphous state specimens increase in corrosion and abrasive wear resistances in that order. More Ni^{2+} ions in the crystallized state are dissolved in the test solution as compared with those in the amorphous state. The amorphous state alloy $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ exhibits much higher abrasive wear losses than conventional crystalline materials such as steels. The changes of corrosion and abrasive wear resistance by crystallization are discussed in terms of the heterogeneity in materials and the transition of the abrasive wear mechanism caused due to the precipitation of Ni_3B particles resulting during crystallizing heat treatment.

1. 서 론

비정질 합금은 비교적 최근에 개발된 재료로서 일반적으로 사용되어온 결정질 재료에 비해 機械的 성질, 磁氣的 성질, 耐蝕性과 adhesive 마모 특성 등이 우수하여 주목을 받고 있는 재료이다.¹⁾ 그러나 이 재료는 열적으로 불안정하기 때문에 열적 이력 (thermal history)^{2,3)}이나 사용 조건에 따라 결정화

가 일어난다.

일반적으로 결정화가 일어나면 구성 원소가 기계적으로 혼합되어 열역학적으로 준안정한 비정질 상태에서 열역학적으로 안정한 상들의 혼합물이 된다. 비정질 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 합금(Vitrovac 0040)의 경우에는 Fe와 Ni 원자가 random하게 분포하는 열역학적 준안정 상태에서, 열역학적으로 안정한 γ -(Fe, Ni) 기지와 orthorombic Fe_3B , Ni_3B 와 FCC ($Cr_{23}C_6$) 구조인 $Fe_{4.5}Ni_{18.5}B_6$ 의 상이 결정화 온도와 시간에 따라 나타나서 eutectic 혼합물을 이루게 된다.⁴⁻⁷⁾ 따

* 본 연구는 '87 한국부식학회 총회 및 추계학술발표회 (한국과학기술원, 1987. 11. 7)에서 발표한 내용을 정리한 것임.

라서 비정질 상태에서 존재하던 조직과 조성의 균일성이 새로운 결정상 화합물의 석출로 인해 파괴된다.

열처리에 따른 이와 같은 재료의 조직과 조성의 변화는 재료의 여러 성질에 변화를 가져온다. 즉 燒脆性⁹⁾, 耐蝕性의 저하¹⁰⁾와 내마모성 등의 저하¹¹⁾를 일으켜 비정질 재료의 성능을 감소시키게 된다. 따라서 열처리에 따른 비정질 재료의 결정화 거동이 재료 물성 변화에 미치는 영향에 관한 연구^{4,7,9,11-15)}가 이루어져 왔다. 이들중 부식 성질은 합금 성분의 우선 용해, 열처리 정도에 따른 不動態化 거동 변화, 결정화에 따른 우선 부식에 의한 부식 속도의 증가 등의 변화가 일어난다고 알려져 있다⁷⁾. 그리고 비정질 재료는 금속 재료에 비해 adhesive 마모 성질은 우수하나¹⁴⁾, abrasive 마모 성질은 떨어진다고 보고되어 있다¹⁵⁾. 또한 결정화 열처리를 시키면 硬度的 증가에도 불구하고 延性的 큰 감소로 마모 손실이 증가한다고 하였다¹⁵⁾. 그러나 이런 물성 변화를 미세 구조 관점에서 수행한 연구는 미미한 실정이다.

본 연구에서는 이러한 비정질 합금의 부식과 마모 거동이 열처리에 따른 상태의 변화에 따라 어떻게 변화하며, 또한 그들 상호간의 연관성에 관해 미세 구조 관점에서 연구하고자 하였다. 이를 위하여 비정질 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 합금과 결정화 열처리를 시킨 합금에 대해 무게 감량법과 potentiodynamic 분극 곡선에 의해 부식 성질을 비교하고, pin-on-disc 형의 마모 장치에서 마모 하중과 sliding 속도를 변수로 하여 마모 성질을 비교하였다. 무게 감량 시험이 끝난 용액의 성분은 Inductively Coupled Plasma (ICP)로 분석하고, 마모가 끝난 시편에 대해 광학 현미경, Scanning Electron Microscope(SEM) 관찰과 Differential Scanning Calorimetry(DSC) 시험을 시행하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 독일, Hanau, Vacuumschmelze사에서 제작한 리본형의 상용 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 비정질 합금(두께: 30 μ m, 폭: 15mm)을 시료로 사용하였다.

열처리 온도는 DSC 실험에 의해 결정화되는 온도를 측정 후 결정하였다. DSC 실험은 리본형 시료를 2~4mg 정도의 질량이 되게 잘라서 평량한 후, DSC 장치(Perkin Elmer, DSC4)안의 백금으로 된 접시에 넣은 다음 시료 용기를 진공 펌프로 배기한 후 Ar가스 분위기에서 20 $^{\circ}$ C/min의 가열 속도로 상온에서 460 $^{\circ}$ C 까지 균일하게 가열하였다.

DSC 실험에 의해 결정화 열처리 온도를 결정화 후, 진공로에서 0.133 Pa로 열처리를 행하였다. 열처리 온도는 300 $^{\circ}$ C와 600 $^{\circ}$ C에서 각각 1시간 가열한 후 爐冷시켰다. 열처리에 따른 결정화 정도와 as-received 상태의 비정질 시편의 비정질 여부는 X-선 회절시험(Rigaku, Rotaflex)에 의해 확인하였다. 이때 사용한 X-선 target는 Cu($K\alpha=1.5406\text{\AA}$)이며 filter는 graphite monochromate를 사용하였다. 사용한 튜브 가속 전압과 전류는 각각 30kV와 40 mA였다. 연속주사(continuous scanning) mode를 사용하여 주사 속도(scanning speed)는 2 $^{\circ}$ /min으로 하여, 2θ 를 20 $^{\circ}$ -80 $^{\circ}$ 의 범위에서 측정하였다. 실험 결과는 Joint Committee on Powder Diffraction Standards의 index¹⁶⁻¹⁸⁾와 비교하였다.

부식 성질은 결정화 정도에 따라 immersion test와 potentiodynamic 분극 곡선에 의해 비교하였다. 실험 용액은 두 실험 모두 N_2 가스를 30시간 이상 bubbling시킨 30 $^{\circ}$ C의 1N H_2SO_4 수용액을 사용하였다. 분극 곡선은 saturated calomel electrode(SCE) 표준 전극과 백금 보조 전극을 사용하여 5mV/min의 주사 속도로 as-received 상태의 비정질 시편과 결정화 열처리된 시편에 대해 측정하였다. Immersion test는 열처리 상태가 다른 각 종류의 시편을 별도의 용기내의 용액에 담구어 약 24시간의 간격으로 0.1mg까지 무게 감량을 측정하여 행하였다.

As-received 상태의 비정질 시편과 결정화 열처리된 시편이 용액내에서 부식될때 합금 성분중 어떤 원소가 용액내에 우선 용해되는가를 확인하기 위하여 무게감량 실험이 끝난 용액의 성분을 ICP(Jovin Ivon Co./France)로 분석하였다.

As-received 상태의 비정질 시편과 결정화 열처리된 시편에 대한 abrasive 마모 실험은 pin-on-disc type 마모 시험기¹⁹⁾를 사용하였다. Abrasive paper 로

써 600번 Silicon Carbide paper를 rotating disc에 부착시키고 pin에 시편을 부착시켰다. 각각의 마모 시험은 abrasive paper의 degradation 효과를 최소화시키기 위해 매번 새로운 abrasive paper에서 행하였다. 마모 시간은 60초로 하여 마모 하중을 1.96-14.7N으로, sliding 속도를 0.24-0.71m/s로 변화시켜 가면서 마모에 의한 무게 감량을 측정하였다. 비정질 재료의 마모 표면 부위의 결정화 가능성과 마모기구를 조사하고자 각각 DSC, SEM과 광학현미경을 사용하여 마모 시험이 끝난 시편을 관찰하였다.

3. 결 과

3.1 열처리에 따른 결정화 거동

Fig. 1은 as-received 상태의 비정질 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 합금의 DSC 곡선을 보여주고 있는데 이 재료의 결정화 온도는 대략 $440^{\circ}C$ 근방이며 이 때의 결정화 잠열은 $-112.2kJ/kg$ (exothermic) 이었다.

As-received 상태의 비정질 시편과 결정화 열처리된 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 합금의 X-ray 회절 pattern의 변화가 Fig. 2에 나타나 있다. As received 상태의 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 비정질 재료는 표면에 일부 결정화가 나타나고 있다. $300^{\circ}C$ 에서 1시간동안 열처리시킨 시

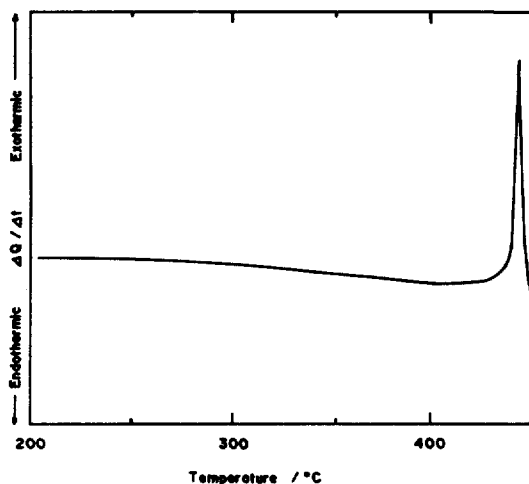


Fig. 1 Differential scanning calorimetric traces of as-received amorphous $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ alloy specimen.

편의 경우에는 X-ray 회절 pattern의 변화는 없었으나, 해당 peak의 강도(intensity)가 Fig. 2(b)에서 보듯이 약간 증가하였다. 그리고 DSC 시험에 의해 구한 이 시편의 결정화 잠열은 $-107.6kJ/kg$ (exothermic)이었다. 이 값은 비정질 상태의 결정화 잠열인 $-112.2kJ/kg$ 과 큰 차이가 없었다. 따라서 $300^{\circ}C$ 에서 1시간 열처리를 시킨 시편은 비정질 상태에 비해 약간의 구조 완화(structural relaxation)가 발생한 소둔 상태를 유지하며, 단범위 규칙도(short range order : SRO)가 약간 증가한 것으로 간주할 수 있다. $600^{\circ}C$ 에서 1시간 열처리시켰을 경우에는 결정화가 일어나서 여러 결정구조를 갖는 상(phase)들의 회절 peak이 나타남을 Fig. 2(c)에서 볼 수 있다.

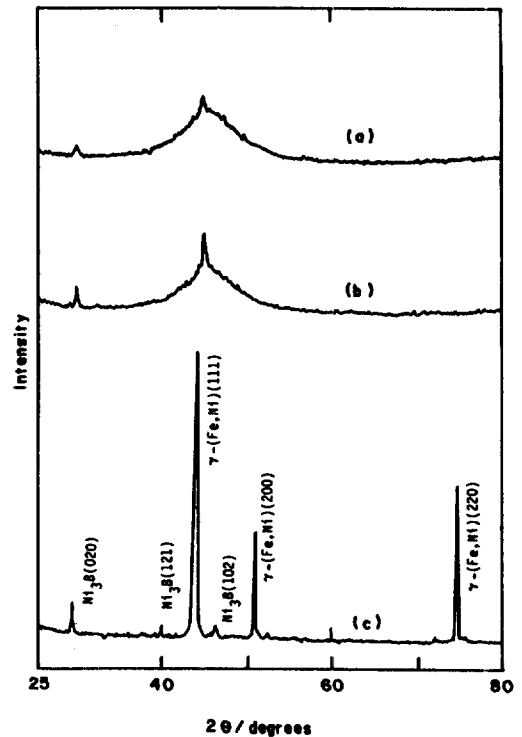


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of
 A) amorphous $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ specimen as-received,
 B) specimen annealed at $300^{\circ}C$, 1h. in vacuum, and
 C) specimen crystallized at $600^{\circ}C$, 1h. in vacuum.

3. 2 열처리에 따른 부식 거동의 변화

As-received 상태의 비정질 시편과 결정화 열처리된 시편의 30℃의 1N H₂SO₄ 용액중에서 potentiodynamic 분극 곡선을 Fig. 3에 표시하였다. 부식 전위는 비정질의 경우가 가장 전위가 높았으며 완전 결정화된 시편의 전위가 가장 낮았다. 분극 곡선으로부터 구한 부식 전류(*i*_{corr})와 immersion test에 의해 구한 무게 감량 속도를 table 1에 종합하였다. 비정질 상태에서 부식 전류와 무게 감량속도가 가장 작았으며 완전 결정화된 경우가 가장 크게 나타났다. 두 실험 결과에서 耐蝕性이 열처리에 따라 같은 경향을 나타내고 있다.

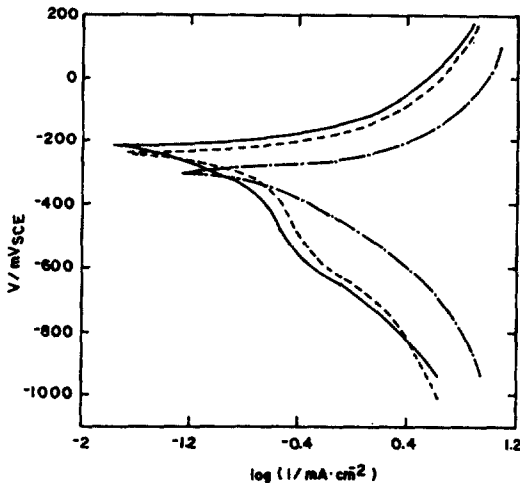


Fig. 3 Potentiodynamic polarization curve for differently heat treated Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ alloy specimens in 1N H₂SO₄ solution at 30℃: —, amorphous Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ specimen as-received; ----, specimen annealed at 300℃, 1h. in vacuum; - · -, specimen crystallized at 600℃, 1h. in vacuum.

각 시편의 결정화 정도에 따라 30℃의 1N H₂SO₄ 용액에 용해되어 있는 합금 구성 원소를 ICP로 분석하였다. 이때 부식 용액내에서 용해 속도가 열처리된 상태에 따라 달라서 용해되는 양의 차이가 난다. 이를 고려하여 유사한 용해량에서 분석을 하기 위하여 결정질 상태에서는 36시간 동안 용해를 시키고 나머지 상태에 대해서는 48시간 동안 용해를 시킨 후 ICP 분석을 행하였다. 그 결과가 table 2에 Fe와 Ni의 무게비로 표시되어 있다. 비정질 상태의 경우에는 두 성분이 거의 동일한 비로 부식되어 용해되어 있었으나, 결정질 상태에서는 Ni이 용액중에 용해되어 있는 양이 Fe에 비해 커진 것을 알 수가 있다. 즉 비정질 상태에 비해 결정질 상태에서 합금 성분중 Ni이 우선적으로 용액중에 우선 용해되었음을 알 수 있다.

Table 2. Inductively Coupled Plasma analysis of solution from differently heat treated Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ alloy specimens after the immersion test in 1N H₂SO₄ solution at 30℃ for 36 h for specimen crystallized at 600℃, 1 h and for 48 h for amorphous and annealed specimens by weight ratio.

Element	Fe	Ni
Specimen		
Amorphous Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀ specimen as-received	1	1.015
Specimen annealed at 300℃, 1h. in vacuum	1	1.090
Specimen crystallized at 600℃, 1h. in vacuum	1	1.115

Table 1. Various corrosion parameters of differently heat treated Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ alloy specimens in 1N H₂SO₄ solution at 30℃.

Specimen	E _{corr} (mV _{SCE})	i _{corr} (A/cm ²)	weight loss rate (mg/cm ² h)
Amorphous Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀ specimen as-received	-222	2.8×10 ⁻⁴	9.8×10 ⁻³
Specimen annealed at 300℃, 1h. in vacuum	-251	4.3×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻²
Specimen crystallized at 600℃, 1h. in vacuum	-299	1.5×10 ⁻³	5.9×10 ⁻²

3.3 열처리에 따른 abrasive 마모 거동의 변화

마모 하중 변화에 따른 abrasive 마모 감량을 Fig. 4에 나타내었다. 비정질 상태의 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 합금의 마모는 대략 마모 하중에 비례하였으며, 소둔 시켰을 때도 비슷한 결과를 얻었다. 그러나 결정화된 시편은 매우 취약하여 고 마모 하중에서 쉽게 파괴되므로 1개의 실험 결과치만 얻을 수 있었다. Rabinowicz²⁰⁾에 따르면 결정질 금속에서 abrasive 마모 속도는 마모 하중에 비례한다고 하였는 바, 본 연구에서도 비슷한 결과가 얻어졌다고 사료된다. 이때 abrasive 마모량은 결정질, 소둔, 비정질 상태의 순으로 감소하였다.

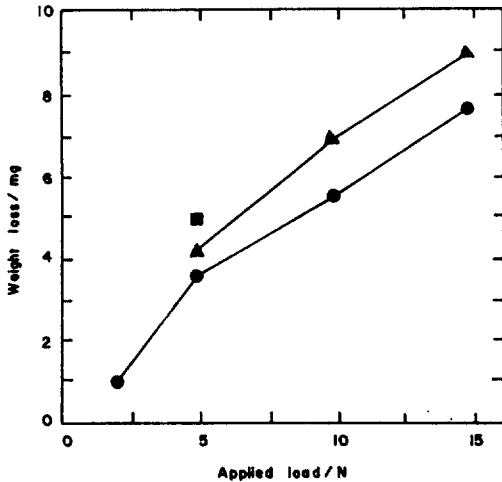


Fig. 4 Wear loss of differently heat treated $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ alloy specimen as a function of applied load; (●) amorphous $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ specimen as-received, (▲) specimen annealed at 300°C, 1h. in vacuum, (■) specimen crystallized at 600°C, 1h. in vacuum. Sliding velocity, 0.71 m/s; specimen, 25mg.

Fig. 5는 sliding 속도에 따른 abrasive 마모 감량을 나타낸 것으로 sliding 속도 증가에 따라 증가하였으며 결정화, 소둔, 비정질 상태의 순으로 abrasive 마모손실이 감소하였다. 또한 결정화 정도에 따른 비정질 재료의 abrasive 마모저항성을 다른 결정질 재료들과 비교한 것을 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 금속 재료의 경우 abrasive 마모 저항성은 재료 표면 硬度가 증가할수록 커진다고 알려져 있다. 그러나 비정질 재료는 다른 금속 재료에 비해 높은 硬度값을 가지고 있음에도 불구하고

硬度가 훨씬 낮은 연강(mild steel) 보다도 낮은 abrasive 내마모성을 나타내었다. 또한 비정질 재료는 결정화 열처리를 시키면 동일 조성의 비정질 상태에 비해 硬度가 증가함에도 불구하고²¹⁾ 오히려 abrasive 마모 감량이 증가하였다.

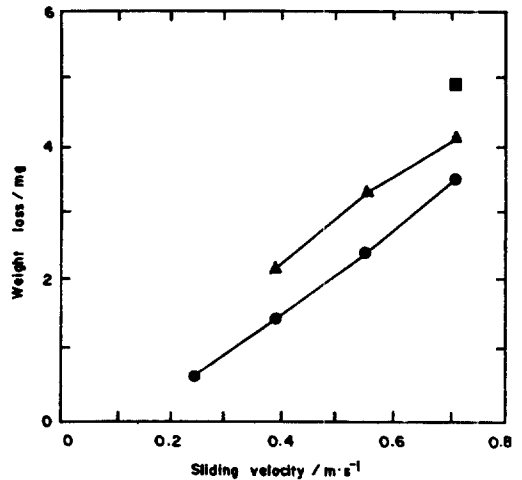


Fig. 5 Wear loss of differently heat treated $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ alloy specimen as a function of sliding velocity; (●) amorphous $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ specimen as-received, (▲) specimen annealed at 300°C, 1h. in vacuum, (■) specimen crystallized at 600°C, 1h. in vacuum. Applied load, 4.9N; specimen, 25mg.

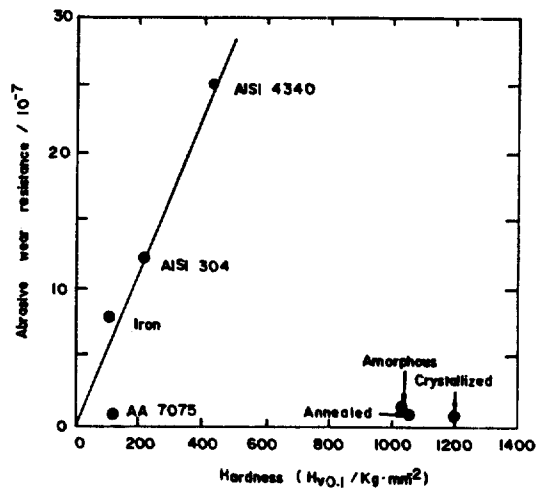


Fig. 6 Abrasive wear resistance vs. hardness of the materials used. Applied load, 4.9N; sliding time, 1 min. Abrasive wear resistance = LAR/W . L, sliding distance; A, contact area; R, density; W, weight loss.

마모 표면 접촉부의 온도 증가와 이로 인한 마모 표면부의 결정화 가능성을 확인하기 위하여 마모 시험이 끝난 비정질 시편의 결정화 잠열을 구했다. Fig. 7에서 결정화 잠열은 -100.0 kJ/kg (exothermic) 을 나타내었다. 이 값은 마모시키지 않은 비정질 시편과 300°C 에서 소둔시킨 시편의 결정화 잠열보다 적었다. 따라서 비정질 시편의 마모 표면의 실제 접촉부에서는 결정화 온도인 440°C 이상이 되어 일부 결정화가 발생한 것으로 추정할 수 있다.

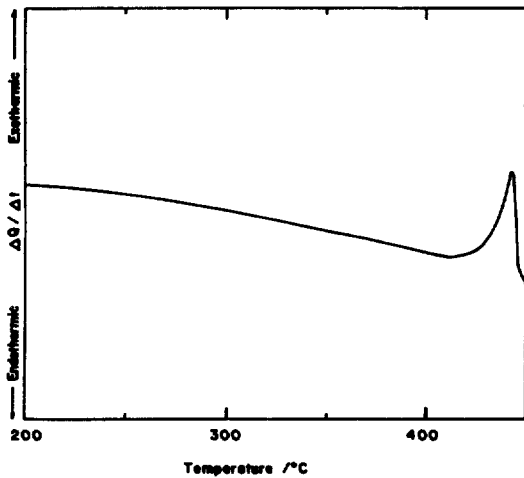


Fig. 7 Differential scanning calorimetric traces of amorphous $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ alloy specimen after the wear test.

4. 고찰

4.1 결정화 열처리에 따른 부식 거동의 변화

본 연구에 사용된 비정질 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 합금의 경우에는 실험 조건에서 결정화 열처리를 시키면 Fig. 2에서 보듯이 열역학적 안정상인 γ -(Fe, Ni) 기지와 석출물인 orthorhombic Ni_3B 또는 FCC 구조인 $Fe_{40}Ni_{18.5}B_8^{10}$ 가 eutectic 혼합물을 이루게 된다.⁶⁾ 이와 같이 결정화가 진행됨에 따라 석출물 등의 다양한 결정 구조를 가진 상이 출현하게 되어 비정질 상태에서 구성 원자들이 random 하게 불규칙적으로 분포되어 유지되던 조성과 조직의 균일성이 파괴되어진다.

결정화에 따른 이와 같은 조직과 조성의 변화는

일반적으로 비정질 상태에 비해 galvanically 다른 상이 석출되어 생기는 eutectic 혼합물과 같은 재료 내의 heterogeneity의 증가를 가져오게 된다. 이러한 요인에 의하여 열역학적으로 안정상인 결정화 상태의 합금이 열역학적 準安定相인 비정질 합금보다 耐蝕性이 낮아질 수가 있다. 이러한 가능성은 많은 연구 결과에 의해 보고되어져 있다.^{7,8)} 그러나 재료의 조성과 환경 등의 부식 system의 특성에 따라 동일 조성의 결정질 상태가 비정질 상태에 비해 耐蝕性의 차이가 나타나지 않는다는 연구 결과도 발표되어져 있다.⁹⁾ 따라서 사용된 각 system에서 열처리에 따른 비정질 재료의 상태와 부식 거동이 어떻게 변하는지를 고려하여야 한다.

비정질 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 합금의 부식 거동은 Raja 등¹⁰⁾에 의해 확인되었다.¹⁾ 그들은 부식 전위에서 용해되는 순서를 ESCA로 확인하였다. 이때 metalloid 원소인 B이 선택적으로 용해(selective dissolution)되어 합금/용액의 계면에 집적되어 부식 속도를 감소시킬 수 있다고 하였다. 이와 같은 B의 선택적인 용해에 의한 부식 속도의 감소가 이 합금의 비정질 상태에서의 우수한 부식 저항성을 설명할 수 있다.

소둔시킨 시편의 X-선 회절 시험 결과와 DSC 시험 결과는 비정질 상태의 구조와 거의 다르지 않음에도 불구하고 부식 전위, 부식 전류의 값과 무게 감량치가 비정질 합금의 그것들에 비해 떨어지는 것은 소둔 열처리에 따른 물성의 변화¹¹⁾에 기인하는 것으로 생각되어진다. 즉 Fig. 2에서 나타나듯이 우선 방위의 증가와 DSC 결과치에서 나타나는 결정화 잠열의 변화에서 볼 수 있는 것과 같이 구조 완화와 구성 원소의 단거리 확산에 의해 단범위 규칙도가 증가한다. 이러한 변화로 결정화 석출물이 생성하기 전 단계에서 원소들의 편석이 일어날 수가 있다. 이는 비정질 상태에 비해 조성의 균일성을 잃게 만들어 耐蝕性이 저하되어지는 것으로 생각할 수 있다.

이러한 부식 속도의 증가가 어떠한 기구에 의해서 일어났는 지에 관해서는 현재까지의 연구 결과로는 확인할 수 없었다. 그러나 table 2에서 볼 수 있듯이 소둔 상태에서 Ni의 용해량이 비정질 상태에 비해 크다. 이는 열처리에 의해 비정질 상태의

조성의 균일성이 소둔 상태에서 상실되어, 합금 구성 성분의 우선 용해가 가능해질 수 있는 상태로 되었다고 추론할 수 있다.

결정화가 진행됨에 따라 합금 구성 성분이 우선 용해할 수 있는 가능성은 결정화 상태의 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 합금의 거동에서 나타날 수가 있다. 본 연구에 사용된 비정질 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 합금의 경우에는 Fig. 2에서 보듯이 결정화가 되면 γ -(Fe, Ni)과 석출물이 eutectic 혼합물을 이루게 된다. 그리고 table 2의 결과로 확인할 수 있듯이 결정질 상태에서는 Ni이 용액중에 용해되어 있는 양이 Fe에 비해 커지고, 그 정도가 비정질이나 소둔 상태에 비해 크다. 이로 미루어 보아 성분중 Ni이 많은 상, 즉 Ni_3B 석출물이 다른 석출물이나 기지 사이의 galvanic 부식에 의해 우선 용해되었다고 추정할 수가 있다.

Galvanic 부식이 일어날 경우에 Ni_3B 와 같은 Ni이 많은 상이 우선 용해가 일어나는 양극으로 작용하고 다른 석출물 또는 기지가 음극으로 작용한다고 추정할 수 있다. 이 경우에 음극으로 작용하는 상이 구체적으로 어떤 것이 될 것인가에 관해서는 더 이상의 연구를 필요로 한다.

4.2 결정화 열처리에 따른 abrasive 마모 특성

일반적으로 abrasive 마모 거동에 영향을 미치는 재료의 성질로는 硬度, 가공 경화(work hardening), 연성(ductility), 기계적 불안정성(mechanical instability) 및 결정학적 이방성(crystal anisotropy) 등으로 알려지고 있다²². 비정질 재료는 결정립계, 석출물, 개재물, 우선적인 슬립면이 없고 높은 降伏強度를 갖고 있기 때문에 내마모성에 유리하게 작용할 수 있다. 반면 비정질 재료는 낮은 탄성 계수와 引張強度를 갖고 있으며 가공경화 및 결정학적 이방성도 거의 없다²³. 따라서 실제 abrasive 마모 거동에 영향을 미치는 인자로는 硬度, 延性, 및 결정화에 따른 기계적 불안정성으로 볼 수 있다.

결정화 열처리에 따라 다른 비정질 재료와 마찬가지로 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 비정질 합금의 硬度가 증가하는데, Fig. 6에서 보듯이 다른 결정질 금속에 비해 현저히 낮은 abrasive 내마모성을 나타내는 것으로 보아 비정질 재료의 낮은 延性 및 기계적 불안정성

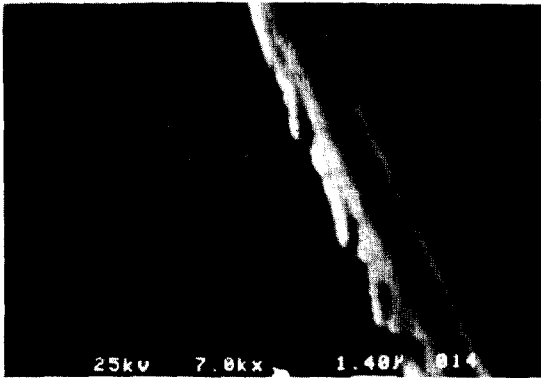
이 내마모성 저하의 주요 원인이라고 사료된다. 또한 abrasive 마모량의 변화는 abrasive 마모 기구의 천이와도 밀접한 관계가 있다²⁴. Fig. 7의 DSC 결과에서 추측할 수 있듯이 마모과정 동안 실제 접촉 부위에서는 결정화가 발생하므로 이에 따른 brittle한 Ni_3B 등의 석출물에서 마모 균열의 생성, 전파가 용이하게 되어 다른 결정질 금속에 비해 낮은 abrasive 마모 특성을 나타낸다고 여겨진다. 즉 비정질 재료는 낮은 탄성 계수와 引張強度 및 균열 선단을 blunting 하는데 필요한 소성 변형에 의한 가공경화가 없고, 마모과정시 일부 접촉부의 결정화에 따른 brittle한 석출물에서 마모 균열의 생성 및 전파가 용이하게 되므로 다른 결정질 금속에 비해 abrasive 내마모성이 감소하였으리라 사료된다.

비정질 상태에서는 어느 정도 延性を 갖고 있으나 소둔, 결정화됨에 따라 각각 구조 완화, 소러 취성 등에 의해 延性 및 인성(toughness)이 크게 감소되므로 비정질, 소둔, 결정질 상태의 순으로 abrasive 내마모성이 감소하였다.

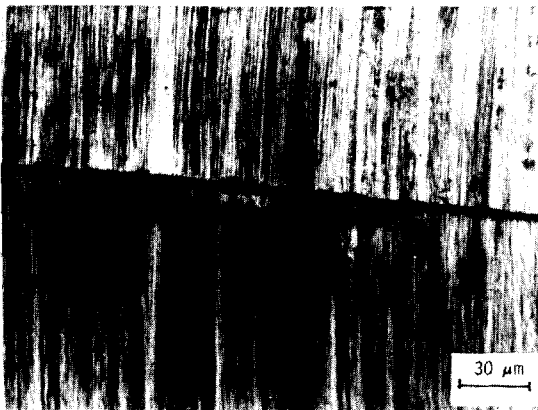
비정질 시편의 abrasive 마모 후의 마모 표면은 Fig. 8에 나타내었다. 일반적으로 재료의 abrasive 마모 기구(mechanism)로는 microploughing, microcutting과 균열 생성 및 전파(crack nucleation and propagation)로 구분하고 있다²⁵. Fig. 8(a)에서 볼 수 있듯이 비정질 재료는 소성변형이 적기 때문에 소성 변형에 의해 마모가 진행되는 microploughing 기구는 배제할 수 있다. 또한 균열 생성 및 전파 기구는 매우 brittle한 재료에서 관찰되므로, 비정질 재료의 경우에는 주로 microcutting 기구에 의해서 마모가 진행되었음을 알 수 있다. 반면 완전 결정화 시킨 시편은 Fig. 8(b)에서 보듯이 마모 채적(wear track)에 수직방향으로 많은 균열을 생성하여 마모입자로 제거됨을 관찰하였다. 결정화 열처리시 생성된 Ni_3B 결정질 석출물이 brittle하고 변형이 부분적으로 탄성적이므로²⁵, 이곳에서 마모 균열의 생성, 전파가 용이하게 되어 abrasive 마모량이 증가하였다고 여겨진다.

즉 결정질 상태에서는 brittle한 석출물인 Ni_3B 와 같은 곳에서 마모 균열의 생성과 전파 기구에 의해 마모가 진행된다. 따라서 주로 microcutting 기

구에 의해 마모되는 비정질 재료에 비해 abrasive 마모 손실이 증가 하였을 것이라 판단된다. 또한 마모 하중과 sliding 속도가 증가함에 따라 마모 균열의 생성과 전파가 더욱 뚜렷함을 관찰하였다. 환원하면 마모 하중 및 sliding 속도가 증가함에 따라 abrasive 마모 기구가 microcutting에서 균열 생성 및 전파 기구로의 변화가 현저하게 되어 더 큰 abrasive 마모 손실을 나타내었을 것이다.



a)



b)

Fig. 8 Micrographs of worn surface for a) amorphous $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ specimen as-received and b) specimen crystallized at $600^{\circ}C$, 1h. in vacuum.

5. 결 론

① $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 합금의 耐蝕性은 비정질, 소둔, 완전 결정화된 상태의 순으로 감소하였다.

② $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 합금의 1N H_2SO_4 용액에서 용해되는 성분은 결정화 정도에 따라 달랐다. 비정질 상태에서는 Fe : Ni이 1 : 1로 용해되었으나, 결정적으로 됨에 따라 Ni이 용해되는 양이 많아졌다.

③ 비정질 및 소둔 열처리한 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 합금의 abrasive 마모는 마모 하중 및 sliding 속도 증가에 따라 증가하였으며 마모량은 비정질, 소둔, 완전 결정화 순서로 감소하였다.

④ 비정질 합금은 다른 결정질 금속에 비해 높은 硬度 값을 갖고 있음에도 불구하고 낮은 abrasive 내마모성을 나타내었다. 이는 비정질 재료의 낮은 延性和 일부 결정화에 따른 brittle한 석출물에 기인하는 것으로 사료된다.

⑤ 비정질 상태에 비해 결정질 상태의 耐蝕性 및 abrasive 耐磨耗性이 저하하는 것은 결정화가 되어 생기는 석출물인 Ni_3B 에 기인하는 것으로 설명할 수 있었다. 부식 성질은 Ni_3B 석출물의 galvanic 부식에 의한 우선적인 용해에 의해 저하되고, abrasive 내마모성의 저하는 延性的 감소 및 brittle한 Ni_3B 의 석출에 따라 abrasive 마모 기구가 microcutting 기구에서 균열 생성과 전파에 의한 기구로 전이하기 때문인 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. T. Masumoto: Rapidly Quenched Metals, T. Masumoto and K. Suzuki (EDS), Japan Institute of Metals, Tokyo, pp. 5-10 (1982).
2. T. Egami: *J. Mater. Sci.*, **13** (1978) 2587-2599.
3. A. Kursumovic, M. G. Scott, E. Girt, and R. W. Cahn: *Scrip. Metall.*, **14** (1980) 1303-1308.
4. a) C. J. Wong and J. C. M. Li: *Wear*, **98** (1984) 45-61.
b) K. Miyoshi and D. H. Buckley: *Thin Solid Films*, **118** (1984) 363-373.
5. J. Sietsma and C. V. Dijk: Rapidly Quenched Metals, S. Steeb and H. Warlimont (EDS), Elsevier, Amsterdam, pp. 463-466 (1985).

6. K. Muller and M. von Heimendahl: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982) 2525-2532.
7. V. S. Raja, Kishore, and S. Ranganathan: Rapidly Quenched Metals, S. Steeb and H. Warlimont (EDS), Elsevier, Amsterdam, pp. 1485-1488 (1985).
8. J. E. Rout and J. A. Leake: *ibid*, pp. 291-294.
9. N. Jost, H. G. Hillenbrand, and E. Hornbogen: *ibid*, pp. 1417-1420.
10. 이수형, 노봉환: 한국 물리학회지 "새물리," **27** (1987) 270-277.
11. K. Hashimoto: Passivity of Metals and Semiconductors, M. Froment (ED), Elsevier, Amsterdam, pp. 235-246 (1983).
12. Y. Waseda and K. T. Aust: *J. Mater. Sci.*, **16** (1981) 2337-2359.
13. M. J. Czachor and B. Mazurkiewicz: *Corrosion*, **43** (1987) 194-198.
14. R. Klingner and H. G. Feller: *Wear*, **86** (1983) 287-297.
15. D. G. Morris: Rapidly Quenched Metals, S. Steeb and H. Warlimont (EDS), Elsevier, Amsterdam, pp. 1775-1778 (1985).
16. Joint Committee on Powder Diffraction Standards card, 23-297
17. *ibid*, 19-834
18. *ibid*, 19-613
19. K. U. Sudarsan, N. Chandran, and K. Chattopadhyay: *Acta Metall.*, **35** (1987) 1463-1473.
20. E. Rabinowicz: Friction and Wear of Materials, John Wiley & Sons, New York, NY, pp. 168-169 (1965).
21. W. Gajko, ml., P. Diko, W. Karjel, and M. Migalik: *Metallofizika*, **8** (1986) 23-27.
22. K. -H. Zum Gahr: *Wear*, **74** (1981-1982) 353-373.
23. S. H. Whang and B. C. Giessen: Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys, B. H. Kear, B. C. Giessen, and M. Cohen (EDS), Elsevier, Amsterdam, pp. 301-307 (1985).
24. P. G. Boswell: *J. Mater. Sci.*, **14** (1979) 1505-1507
25. J. Takadoun, M.-A. Clerc, J.-C. Pivin, C. Roques-Carmes, and H. -M Pollock: European Tribology Congress, Eurotrib 85, La Societe Francaise de Tribologie ed., Elsevier, Amsterdam, pp. 4-5 (1985).