

비정질 Fe₇₈B₁₃Si₉ 합금의 자기적 특성의 경년 열화 Aging Effect of Magnetic Properties in Amorphous Fe₇₈B₁₃Si₉ Alloy

김 기욱* 민 복기 송 제성 홍 진완
한국전기연구소 전기재료연구부 전자성재료실
조 현진 이 동희
연세대학교 금속공학과

Ki-Uk Kim*, Bog-Ki Min, Jae-Sung Song, Jin-Wan Hong
Electrical Materials Div., KERI
Hyun-Jin Cho, Dong-Hee Lee
Dept. of Metal. Eng., Yon-Sei Univ.

The heat treatment condition and aging behavior of melt spun amorphous Fe B Si (Metglas 2605S-2) were studied with investigating its magnetic properties, i.e., Br, B₁, Hc.

The optimum heat treatment condition was 400 °C, 1 hour under the external field of 200e, and aging was due to the surface oxidation and the appearance of local CSRO (chemical short range order) with time and temperature.

In addition, we investigated the effects of the thickness of the amorphous ribbons on the magnetic properties and aging effect of them.

I. 서 론

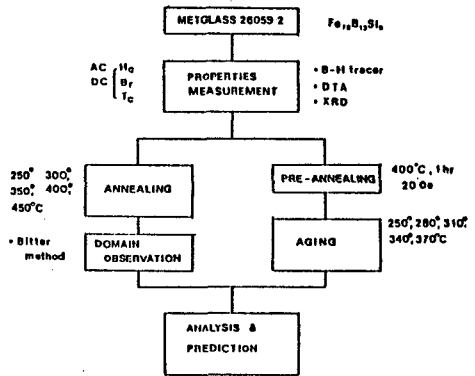
일반적으로 철계 비정질 합금은 전자성 재료로서 자기적 성질이 대단히 우수하여 교류장 내에서 철손이 매우 적어 변압기의 철심재료로서 각광받고 있다. 따라서 실제 동작온도에서 안정한 상태를 유지하고 60Hz 교류장 내에서 최소의 철손값을 갖도록 개발되고 있다. 이들 가운데 Allied사의 METGLASS 2605S-2(Fe₇₈B₁₃Si₉)는 위의 요구 조건을 잘 만족하고 있다.

그러나, 비정질 재료를 변압기 철심으로 장기간 사용할 경우, 자기적 성질의 비가역적 저하 현상이 나타난다. 이러한 열화현상은 구조완화현상이론에 의해 재료 고유의 성질 (intrinsic property)에 속하는 특성의 변화를 잘 설명해 주고 있으나 철손, 보자력 등의 성질 변화는 자구 (domain) 변화와 자기적 성질의 변화를 분석함으로써 이해가 가능하다고 생각된다.

본 연구에서는 자기적 성질에 대한 최적 열처리 조건을 찾고 자구 관찰과 열처리 온도, 시간에 따른 보자력의 변화를 측정하여 경년열화기구 (mechanism)를 고찰하고자 한다.

또, 본 재료의 자기적 특성에 대한 두께 변화 효과를 조사하기 위해 20 - 50μm 두께의 리본을 제조하여 급냉상태 (as-cast)와 열처리 후의 자기 특성을 비교하였으며, 이때의 결정화 과정과 결정화 온도를 조사하였다.

II. 실험 방법



(그림 1) 실험과정 flow chart

최적 열처리 조건의 설정과 경년열화실험 과정을 (그림 1)에 나타내었다. 자기적 특성은 B-H loop tracer를 이용하였고 비터법 (Bitter method)를 이용하여 자구 (magnetic domain)를 관찰하였다. 최적열처리조건을 구하기 위하여 결정화 온도 (540 - 570 °C) 이하의 여러 온도에서 열처리와 자장중 열처리한 후 자기적 성질 (Br, B₁, Hc)을 측정하여 비교 하였다. 열처리시 산화방지를 위해 아르곤 분위기를 사용하여 사용하였다.

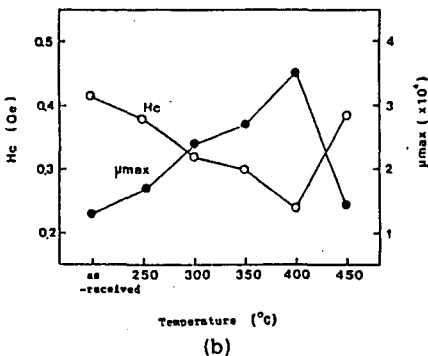
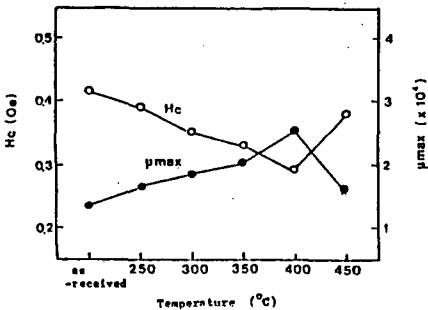
시편의 시효 (aging)는 앞에서 구한 최적 열처리 조건으로 열처리한 후 경년열화 현상을 관측하기 위하여 측정된 결정화 온도보다 낮은 온도 영역 (250 - 370 °C)에서 최고 200시간까지 시효처리하여 이에따른 보자력의 변화를 측정하였다. 시효 실험은 비정질의 실제 사용시와 동일한 조건이 되도록 대기중에서 열처리하였다.

비정질 재료 $Fe_{79}B_{13}Si_9$ 의 자기적 특성의 두께 의존성을 조사하기 위하여 단롤법 (single roll method)을 사용하여 서로 다른 두께의 리본을 제작하였다. 그리고 결정화 과정을 조사하기 위하여 여러 온도 (370, 420, 450, 480, 550 °C)에서 1시간 열처리한 후 X-ray 회절 실험과 DTA 실험을 행하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 열처리에 의한 자기적 성질

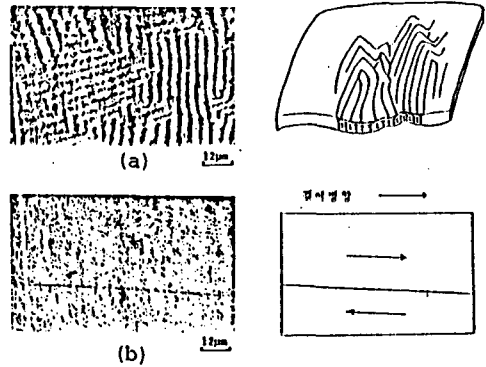
급냉상태 (as-cast)의 시편은 급냉시 발생된 내부탄성응력 (internal elastic stress)과 자외 (magnetostriction)가 상호작용하여 복잡한 자기이방성이 존재하게 되고, 이에 따라 자벽이동이 어려워져서 (그림 2a)와 같이 보자력 (Hc)이 0.40e 정도 큰다. 열처리 온도를 높히면 400 °C에서 보자력이 가장 낮아지는 데 이는 열처리에 의한 응력제거에 따른 것으로, 그 이상의 온도에서 보자력이 증가하는 것은 주로 화학적 단거리질서 (chemical short range order)와 비소결정립 (microcrystallites)에 의해 자벽이동이 방해받기 때문이라 생각된다.



(그림 2) (a) 열처리 (b) 자장중 열처리한 시편의 열처리 온도에 따른 보자력의 변화

(그림 2b)는 200e의 자장중에서 열처리한 시편의 보자력 변화로서, (그림 2a)의 자장없이 열처리한 시편에 비해서 보자력이 개선된 것을 볼 수 있는데 그 이유는 열처리시 외부자장에 의해 길이 방향으로 유도자기 이방성 (induced magnetic anisotropy)이 생성되었기 때문이다.

(그림 3a)는 급냉상태의 자구 모양으로, 앞에서 언급한 복잡한 자기이방성에 기인한 maze 형태이며 (그림 3b)는 400 °C에서 자장중 열처리한 시편의 자구 구조로서, 이러한 자기이방성이 제거되어 maze 형태가 없어지고 시편의 길이 방향으로 180 °자벽 (domain wall)이 생긴 것으로 볼때, (그림 2b)의 보자력 감소를 잘 설명해 주고 있다.

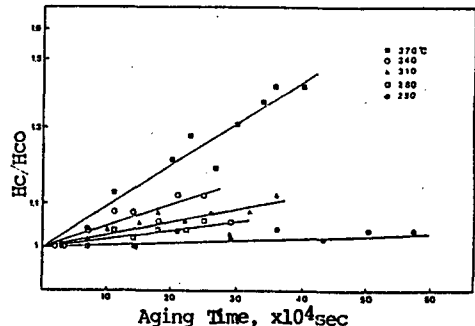


(그림 3) (a) 급냉상태 (b) 400 °C, 1h, 200e에서 열처리한 시편의 자구 패턴

2. 경년 열화

비정질 재료의 사용기간에 따른 자기 특성의 변화와 수명을 예측하기 위하여 시효치리를 하였다. 각 온도별 시간에 대한 보자력의 변화는 시효시간이 경과함에 따라 보자력이 증가하였으며, 그 증가는 시효 온도가 높을수록 컸다.

(그림 4)로부터 각 온도에서의 반응속도 상수 k와 보자력은 다음식과 같이 1차 반응식의 관계임을 알 수 있었다.



(그림 4) 시효시간, 온도에 따른 Hc/Hc0의 변화

$$\ln(P) = kt + C \quad P: \text{Property}$$

또한, $\ln k$ 대 $1/T$ 의 Arrhenius plot으로부터 H_c 의 변화에 대한 값보기 활성화 에너지 59.5kJ/mol을 얻었다. 이 값은 Hasegawa가 구한 B와 Si의 확산 활성화 에너지와 일치하며, Fish 등이 구한 결정화 활성화 에너지 397kJ/mol에 비해 대단히 작으며, XRD 결과에서 비정질상을 계속 유지하고 있는 것으로 보아, 보자리의 증가는 B, Si의 표면산화 및 산화물 형성과 동시에 이들 원자의 확산에 의한 CSRO의 형성에 의하여 자구의 이동이 방해받기 때문이라 생각된다.

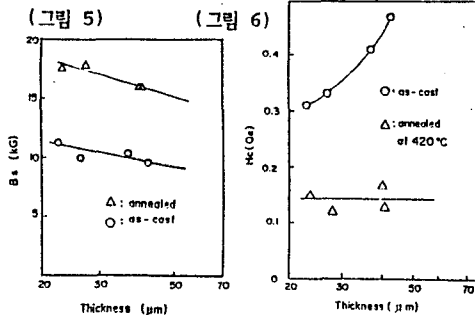
이상에서 얻은 1차 반응식과 활성화 에너지로부터 경년열화식을 구하였다.

$$\text{즉, } H_c/H_{c0} = \exp(kt) = \exp(0.0369 \cdot t \cdot \exp(-6841.09/T))$$

윗 식으로부터 임의의 온도 및 시간에 대한 시편의 경년열화정도 및 수명을 예측할 수 있다고 생각된다.

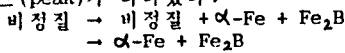
3. 리본두께에 따른 자기적 특성

본 실험에서 얻은 롤(roll) 속도(V)와 리본 두께(t)와의 관계는 $Fe_{18}B_{13}Si_9$ 의 경우 $t \propto V^{-0.04}$ 의 관계를 얻었다. 포화자속밀도(Bs)의 경우 (그림 5)와 같이 두께 증가에 따라 감소하고 있으며 이는 두꺼운 리본에서는 냉각속도가 저하되어 자기열처리 (self-annealing) 효과에 의해 냉각중에 구조완화가 일어나기 때문이라고 생각된다. 구조완화시 반급속 원자(Si, B)의 전자가 전이 급속원자(Fe)의 홀(hole)로 들어가고 이때 고정밴드 모델(rigid band model)에 의하면 한 원자당 자기모멘트가 감소하여 포화자속밀도(Bs)가 줄어든다. 그러나 두께에 따른 보자리의 변화(그림 6)는 급냉상태에서는 증가하였지만, 열처리했을 경우는 두께에 무관하게 나타났다.



(그림 5) 리본두께에 따른 포화자속밀도 변화
(그림 6) 두께에 따른 보자리의 변화

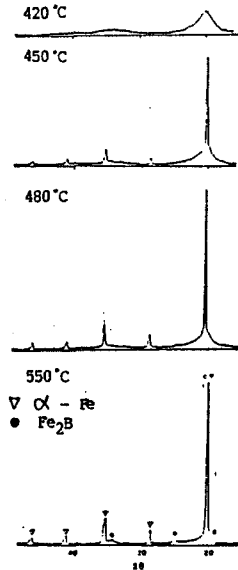
X-선, DTA 실험 결과 결정화 과정이 다음의 두 단계로 진행됨을 알았으며 결정화 온도 517°C 이하인 450°C 부근에서 결정상의 피크(peak)가 나타났다.



(그림 7)은 리본시편의 열처리온도 변화에 따른 결정화 과정을 나타낸 X-선 회절패턴으로, DTA 실험으로 얻은 (표 1)의 결정화 개시 온도(Tx)인 517°C보다 훨씬 낮은 온도에서 결정립들이 성장함을 나타내주고 있는데, 이는 (그림 2)의 열처리온도 450°C에서의 보자력 상승을 설명해준다고 생각한다.

표 1. DTA 실험 결과

	두께(μm)	T _{x1} (°C)	T _{p1} (°C)	T _{x2} (°C)	T _{p2} (°C)
S2	48.2	530	540	530	557
	40.8	516	542	524	561
	29.9	530	538	538	551
	31.7	492	508	539	542



(그림 7) 열처리온도에 따른 X-선 회절패턴

IV. 결 론

1. 공급상태의 시편을 Ar 분위기 중에서 400°C, 1시간, 200e의 자장중에서 처리한 경우 가장 좋은 자기적 성질을 나타내었다.
2. 시효에 의한 Hc의 증가속도는 1차반응식을 따르며, 경년열화현상은 주로 시편의 표면산화와 내부의 국부적 CSRO에 의해 자구이동이 저하되어 Hc가 상승하기 때문이라 생각된다.
3. 시편의 경년열화 속도식 $H_c/H_{c0} = \exp(0.0369 \cdot t \cdot \exp(-6861.09/T))$ 으로부터 사용온도 및 시간에 대한 시편의 경년 열화의 정도 및 수명을 예측할 수 있는 도표를 작성하였다.
4. 시편두께 변화에 의한 포화자속밀도의 감소는 자기열처리(self-annealing)에 의한 구조완화에 기인된다고 생각된다.
5. X-선, DTA 분석 결과 $Fe_{18}B_{13}Si_9$ 은 두 단계 과정으로 결정화되며 결정화온도(450°C) 이하에서 결정상 peak가 나타났다.

참 고 문 헌

1. H. H. Liebermann, J. Appl. Phys., 49(8), 4595(1978)
2. R. Hasegawa, J. Appl. Phys., 49(11), 5610(1978)
3. G. E. Fish et al., J. Appl. Phys., 53, 2273(1982)
4. Y. Nishi et al., Scripta Metallurgica, 20, 1099(1986)
5. C. F. Conde et al., J. Mat. Sci. Lett. 6, 257(1987)