

Fe_{68.5}Co₅M₃Cu₁Si_{13.5}B₉(M=Nb, Mo, Mn, Cr)계 초미세결정립합금의 결정립 크기에 따른 자기적 특성의 변화

조용수, 김택기

충남대학교 공과대학 금속공학과
대전직할시 유성구 궁동 220

(1991년 9월 1일 받음)

초급냉법중 단물법으로 제작한 비정질 Fe_{68.5}Co₅M₃Cu₁Si_{13.5}B₉(M=Nb, Mo, Mn, Cr)계 합금을 결정화온도 이상의 온도에서 열처리하여 결정화 시킨 후, 결정립 크기에 따른 항자력, 투자율 및 교류자기이력손실을 조사하였다. Fe_{68.5}Co₅M₃Cu₁Si_{13.5}B₉(M=Nb, Mo, Mn, Cr)합금중 M=Mo, Nb조성에서 초미세결정립이 형성되며 약 10nm의 결정립 크기에서 가장 우수한 연자기적 특성을 나타낸다. 그러나 결정립의 크기가 10nm보다 작거나 15nm이상 커지면 연자기 특성이 열화된다. 결정립크기가 10nm이하에서 연자기특성이 열화되는 것은 결정화 초기 결정립계에 존재하는 것으로 판단되는 Fe rich 비정질상에 의한 것으로 고찰된다.

I. 서론

최근 비정질 자성재료의 결정화 후의 자기특성을 연구한 결과, 일반적인 비정질 자성재료에서 결정화 후 연자기특성이 저하되는 경향과는 달리 고주파영역에서 고포화자화, 고투자율, 저항자력 및 저자기이력손실의 우수한 연자기특성을 나타내는 Fe기 합금이 Y. Yoshizawa 등[1,2]에 의해서 개발된 이후 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이는 초급냉각법을 이용하여 ribbon형상의 비정질상으로 제조한 Fe기 합금을 결정화온도 이상의 온도에서 열처리를 행하여 초미세결정립(nanocrystalline)을 형성시킨 재료로, 초미세결정립형성은 소량의 Nb, Cu의 첨가에 의한 것으로 보고 되고 있다. 또한 G. Herzer[3]는 초미세결정립합금에서 연자기특성은 결정립 크기에 의해 지배된다고 보고하였으며, T. Masumoto[4] 등은 결정립과 비정질상의 공존시 연자기특성이 우수하다고 보고하였다.

본 연구에서는 Fe기 합금보다 포화자화를 크게하기 위하여 Co를 5at%를 첨가하고, 초미세결정립형성을 위하여 Nb, Mo, Mn, Cr을 3at% 첨가한 Fe_{68.5}Co₅M₃Cu₁Si_{13.5}B₉(M=Nb, Mo, Mn, Cr)계 합금을 초급냉법중 단물법을 이용하여 ribbon형상의 비정질상으로 각각 제작한 후, 각 조성의 결정화 온도 이상의 온도

에서 열처리를 행하여 초미세결정립형성 가능성을 조사하고, 결정화 후의 이들합금의 항자력, 투자율 및 교류자기이력손실의 결정립의 크기에 따른 변화를 조사하였다.

II. 실험방법

Fe_{68.5}Co₅M₃Cu₁Si_{13.5}B₉(M=Nb, Mo, Mn, Cr)계 합금을 단물법을 이용하여 폭 약 1mm 두께 약 20 μ m의 비정질상으로 제작하였다. 제작된 비정질합금의 결정화온도는 전기비저항측정장치를 이용하여 5 $^{\circ}$ C/min의 승온속도로 조사하였다. 열처리는 시료의 산화를 방지하기 위하여 2 $\times 10^{-5}$ torr의 진공중에서 결정화온도 이상 20 $^{\circ}$ C간격으로 변화시키면서, 각 열처리온도에서 30분간 유지한 후 급냉시켰다. 결정화된 시료는 X-선회절장치 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 결정립 크기를 조사하였다. 포화자화는 전기용량법에 의한 자왜측정법⁵⁾을 이용하여 측정하였다.

투자율, 항자력 및 교류자기이력손실측정용 시료는 외경 21mm의 알루미늄보빈에 시료를 절연시키며 적층한 후, 1, 2차 코일을 각각 30회 썩 감은 것을 사용하였다. 투자율은 LCR meter를 이용하여 측정하였으며 항자력

은 AC B-H loop tracer를 이용하여 1kHz, 5Oe의 자장 하에서 측정하였다. 또한 교류자기이력손실은 core loss tester(Norma제 5100)를 이용하여 주파수 및 유도자기자화(magnetic induction)에 따라 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

초급냉법중 단물법을 이용하여 제작된 $Fe_{68.5}Co_5M_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ ($M=Nb, Mo, Mn, Cr$) 합금은 전조성에서 비정질상을 X-선회절장치를 이용하여 확인하였다. 비정질 $Fe_{68.5}Co_5M_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ ($M=Nb, Mo, Mn, Cr$)은 2 단계에 걸쳐서 안정한 결정상으로 변태됨을 확인하였으며, 비정질 $Fe_{68.5}Co_5M_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ ($M=Nb, Mo, Mn, Cr$) 합금의 결정화온도를 승온속도 $5^\circ C/min$ 에서 측정할 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Crystallization temperature of amorphous $Fe_{68.5}Co_5M_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ ($M=Nb, Mo, Mn, Cr$) alloys

Alloy	$T_{x1}(^\circ C)$	$T_{x2}(^\circ C)$
$Fe_{68.5}Co_5Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$	504	670
$Fe_{68.5}Co_5Mo_3Cu_1Si_{13.5}B_9$	478	616
$Fe_{68.5}Co_5Cr_3Cu_1Si_{13.5}B_9$	442	532
$Fe_{68.5}Co_5Mn_3Cu_1Si_{13.5}B_9$	436	478

Table 1에서 비정질 $Fe_{68.5}Co_5M_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ ($M=Nb, Mo, Mn, Cr$)합금의 1차결정화온도, T_{x1} 은 M의 원소가 $Mn < Cr < Mo < Nb$ 순으로 증가하며, 2차결정화온도, T_{x2} 는 1차결정화온도와 같은 경향성이나 1, 2차 결정화온도 차가 $M=Mn, Cr$ 의 경우보다 $M=Mo, Nb$ 가 큼을 알 수 있다.

Fig. 1은 $M=Mo, Nb$ 합금을 결정화시킨후 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 미세조직 및 회절상을 조사한 결과이다.

Table 1의 결과를 참고로하여 1차결정화온도보다 높은 온도에서 열처리한 결과, 전조성에서 최초로 α -Fe가 생성됨을 X-선회절실험 및 투과전자현미경을 이용하여 확인하였다. Fig. 1에서 $M=Nb, Mo$ 합금의 경우는 미세한 α -Fe결정립이 형성됨을 알 수 있으나 $M=Mn, Cr$ 합금의 경우는 약 30nm이상의 α -Fe결정립이 형성된다.

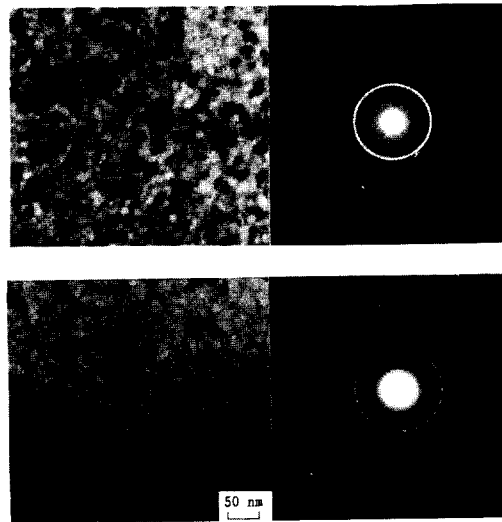


Fig. 1. TEM bright field micrographs and diffraction pattern of $Fe_{68.5}Co_5Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ alloy annealed at $600^\circ C$ for 30 min (upper) and $Fe_{68.5}Co_5Mo_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ alloy annealed at $560^\circ C$ for 30 min (lower).

Fig. 2는 비정질 $Fe_{68.5}Co_5M_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ ($M=Mo, Nb$) 합금의 결정화시 열처리온도에 따른 결정립크기의 변화를 투과전자현미경의 명시야상(bright field image) 및 X-선회절곡선에서 Scherrer formula[6]로 부터 구한 결과이다.

Fig. 2에서 결정립의 크기가 $M=Nb$ 합금의 경우 $500^\circ C$ 의 열처리온도에서 약 7nm로 열처리온도가 증가할 수록 완만히 증가하여 $600^\circ C$ 의 열처리온도에서 12nm이며 그 이상의 온도에서 급격히 증가한다. 한편, $M=Mo$ 합금의 경우 결정립의 크기가 $480^\circ C$ 에서 약 8nm이고, 열처리온도가 증가할 수록 직선적으로 증가하여 $600^\circ C$ 에서 약 18nm이다. Table 1의 결과로 부터 결정화온도가 증가할 수록 미세결정립형성이 유리한 것으로 판단되며, 초미세결정립이 결정화온도가 높은 원소의 첨가에 기인 한다는 Y. Yoshizawa등의 연구결과¹⁾와 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 3은 결정립 크기에 따른 항자력, 교류자기력손실 및 초투자율의 변화를 조사한 결과이다.

Fig. 3에서 항자력($f=1\text{ kHz}, H_a=5\text{ Oe}$) 및 교류자기이력손실($f=100\text{ kHz}, B_m=0.2\text{ T}$)은 결정립의 크기가 약 10~15 nm까지는 감소하여 0.32Oe 및 35 W/kg의 최소치

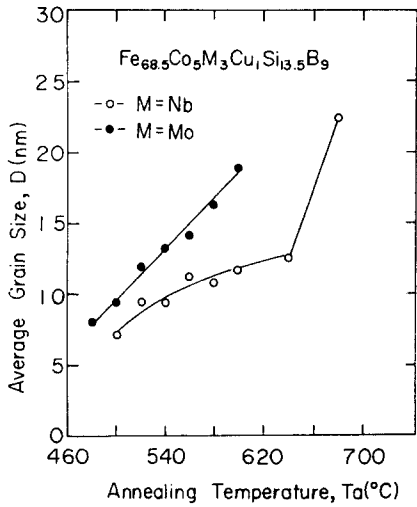


Fig. 2. Average grain size of $Fe_{68.5}Co_5M_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ (M=Mo, Nb) alloys as a function of annealing temperature.

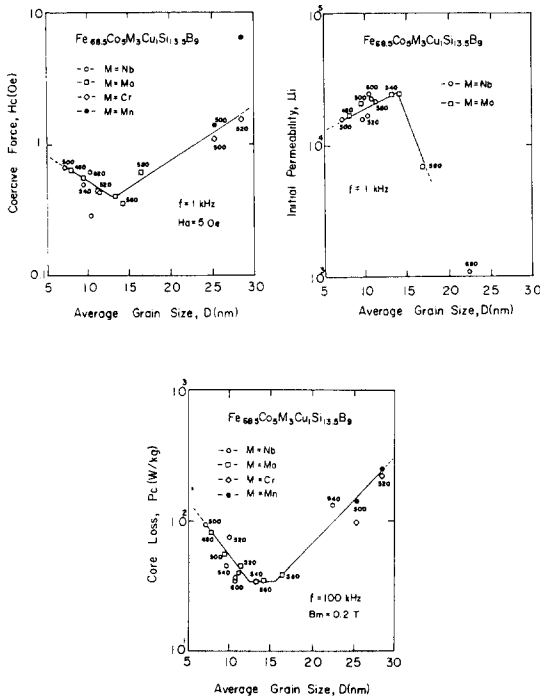


Fig. 3. Coercive force, initial permeability, and core loss as a function of average grain size, D .

를 나타낸 후 약 15 nm 이상에서 급격히 증가하나, 초투자율($f=1$ kHz, $H_a=0.6$ mOe)은 항자력과 교류자기력 손실과는 정반대의 결과를 나타내어 약 13 nm에서 2.5×10^4 이다. 이와 같은 결과는 결정립의 크기가 자벽폭(Fe의 경우 약 40 nm)보다 작을 경우 결정립의 크기가 작을수록 항자력 및 초투자율이 개선된다는 G. Herzer³⁾의 이론적인 고찰과는 달리 10 nm 이하의 결정립 크기에서 오히려 연자기특성은 열화된다. 한편, 결정립의 크기가 15 nm 이상에서부터 항자력이 급격히 증가하는 것은 항자력의 결정립 크기 의존성에 기인하는 것으로 사료된다.

결정립 크기가 10 nm 이하에서 연자기특성이 나빠지는 현상을 구명하기 위하여 열처리 온도에 따른 α -Fe(Si) 결정립의 (110) X-선 회절상과 포화자왜의 온도의존성을 조사한 결과는 Fig. 4 및 5와 같다.

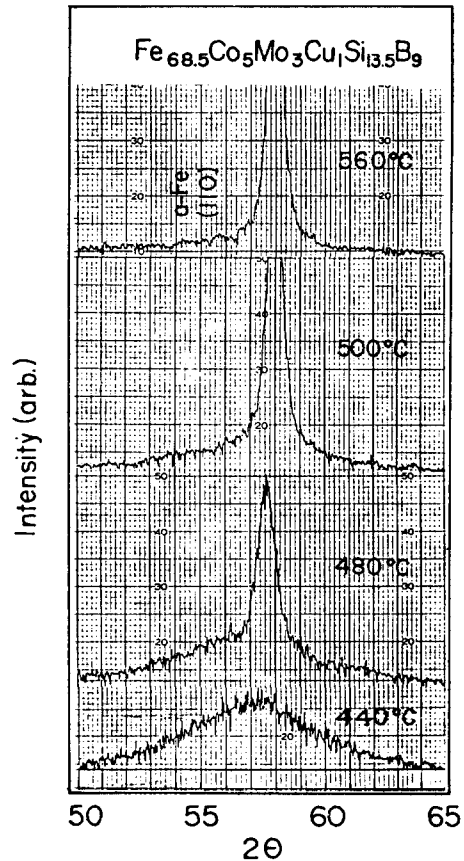


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $Fe_{68.5}Co_5Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ alloy as a function of annealing temperature.

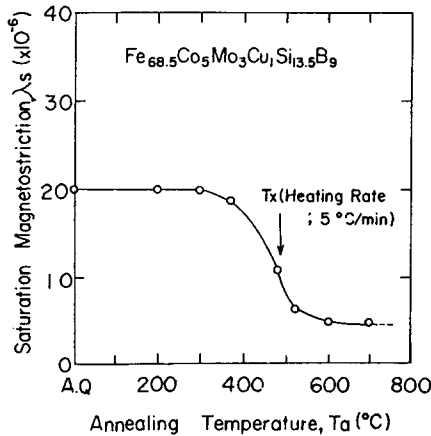


Fig. 5. Saturation magnetostriction of $Fe_{68.5}Co_5Mo_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ alloy as a function of annealing temperature.

Fig. 4에서 (110) peak의 X-선회절상이 결정화 초기 비정질상의 존재에 의한 것으로 판단되는 broad한 pattern이 열처리온도가 증가 할 수록 점차 감소하여 가장 우수한 연자기특성을 나타내는 열처리온도에서 broad pattern이 소멸되고 미세한 결정상의 peak만이 나타남을 알 수 있다. 또한 Fig. 5에서 포화자왜, λ_s 는 비정질상인 300°C의 열처리 온도까지 20×10^{-6} 으로 일정하나 그 이상의 온도에서 감소하기 시작하여 결정화온도에서 11×10^{-6} 으로 급격히 감소한다. 그리고 520°C 이상 700°C까지의 열처리온도에서 포화자왜는 4×10^{-6} 으로 거의 일정한 값을 나타낸다. 이와 같은 결과는 Fe이 비정질 포화자왜가 Fe 결정질재료보다 크다는 F. E. Lubosky⁷⁾의 보고와, Fig. 4의 결과에서 결정화 초기에 결정립계에 존재하는 것으로 사료되는 비정질상이 자왜에 영향을 미치는 것에 기인하는 것으로 고찰된다. 즉, 열처리온도가 증가할 수록 결정립계의 비정질상에 존재하는 Fe는 결정립 성장으로 인하여 결정립으로 확산되어 비정질상의 감소에 기인하여 포화자왜가 감소하는 것으로 사료된다. 따라서 10 nm이하의 결정립크기에서 연자기특성이 나빠지는 것은 결정화 초기에는 Fe rich 비정질상과 미세한 결정립이 혼재해 있음으로 인하여 나타나는 현상으로 판단된다. 이와 같은 결과는 초미세 결정립과 비정질상이 혼재해 있을 때 연자기특성이 개선된다는 T. Masumoto⁴⁾의 연구보고와 다른 결과를 나타낸다.

결정화 초기의 결정립계에 존재하는 것으로 예상되는 비정질상이 연자기특성에 주는 영향을 조사하기 위하

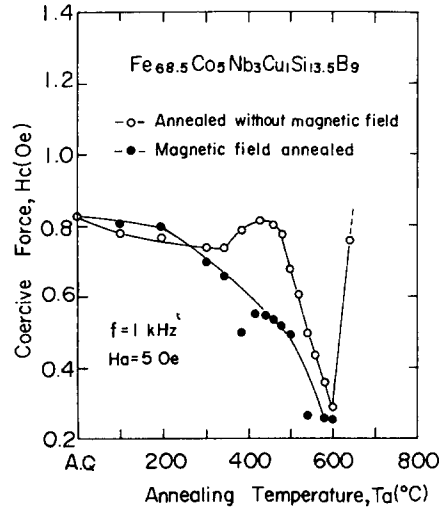


Fig. 6. Coercive force of $Fe_{68.5}Co_5Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ alloy as a function of annealing temperature.

여 $Fe_{68.5}Co_5Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ 합금을 as-quenched 상태로 부터 무자장열처리와 시료의 길이방향으로 10 Oe의 직류자장을 가하면서 자장중열처리를 행하여 비교한 결과는 Fig. 6과 같다

Fig. 6에서 결정화 초기의 항자력은 무자장열처리에 비해 자장중열처리 시 항자력이 급격히 감소한다. 이는 초미세 결정립합금을 자장중열처리 할 경우 α -Fe 결정립에 영향을 주지않는다⁸⁾고 볼때, 결정립계에 존재하는 Fe rich 비정질상의 영향으로 사료된다. 즉, 자장중열처리시 인가자장의 방향으로의 비정질상의 일축이방성의 형성을 예상 할 수 있으며 이로 인하여 항자력이 감소하는 것으로 사료된다. 또한 열처리온도가 증가할 수록 자장중열처리와 무자장중열처리에 의한 항자력의 변화량은 작으며 최적열처리 조건에서는 거의 같은 항자력을 나타낸다. 이는 결정립계에 존재하는 것으로 예상되는 비정질상에서 Fe가 감소하기 때문으로 사료된다.

IV. 결론

$Fe_{68.5}Co_5M_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ (M=Nb, Mo, Mn, Cr) 합금을 초급냉법중 단물법을 이용하여 비정질상으로 제작한 후 결정화온도 이상에서의 열처리에 의하여 결정화시킨 때 열처리온도에 따른 결정립의 크기를 조사하고 결정립의 크기에 따른 항자력, 투자율 및 교류자기력손실 등의

연자기특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 비정질 $Fe_{68.5}Co_5M_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ ($M=Nb, Mo, Mn, Cr$) 합금의 결정화시 $M=Mo, Nb$ 합금에서 초미세결정립 재료의 제작이 가능하다.
2. 첨가원소에 관계없이 결정립의 크기가 약 10nm에서 항자력, 투자율 및 교류자기이력손실등의 연자기특성이 가장 우수하다.
3. 결정립의 크기가 10nm이하에서 연자기특성이 나빠지는 것은 결정립계에 잔존하는 Fe rich비정질상에 기인하는 것으로 사료된다.
4. 우수한 초미세결정립재료를 제작하기 위해서는 가능한 한, 결정립의 크기를 감소시키고 동시에 강자성을 갖는 비정질상을 감소시키는 것이 요구된다.

후기

본 연구논문은 1990년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의하여 수행되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys. **64**, 6044(1988).
- [2] Sawa and Takahashi, J. Appl. Phys. **67**, 5565(1990).
- [3] G. Herzer, IEEE Trans. Magnetics **Mag-26**, 1397(1990).
- [4] K. Suzuki, N. kataoka, A. Inoue, A. Makino, and T. Masumoto, Material Transactions, JIM **31**, 743(1990).
- [5] Y. H. Lee, Y. D. Shin, and Y. S. Lee, Korea Applied Phys. **2**(4), 437(1989).
- [6] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Pub. Co, Int. New York 1978 p102
- [7] F. E. Luborsky, J. L. Walter and D. G. LeGrand, IEEE Trans. Magnetics **Mag-12**, 930(1976).
- [8] Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, J. of Mag. Soc. JAPAN **13**, 231(1989).

Grain Size Dependence of Soft Magnetic Properties in $Fe_{68.5}Co_5M_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ ($M=Nb, Mo, Mn, Cr$) Nanocrystalline Alloys

Y. S. Cho and T. K. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University,
Taejon 302-764

(Received 1 September 1991)

Amorphous $Fe_{68.5}Co_5M_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ ($M=Nb, Mo, Mn, Cr$) alloys were prepared by using rapidly quenching technique and were annealed above their crystallization temperatures. Coercive force, initial permeability and AC power loss of the annealed $Fe_{68.5}Co_5M_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ ($M=Nb, Mo, Mn, Cr$) alloys have been studied systematically. Nanocrystallines are formed in the annealed alloys which include Mo and Nb. Remarkably improved soft magnetic properties are obtained in the alloys whose average grain size is around 10nm. However, soft magnetic properties of the alloys are degraded when grain size is less than 10nm or larger than 15nm. It is considered that the degradation of soft magnetic properties in the alloys whose average grain size is less than 10nm is due to the Fe-rich amorphous phase retained at grain boundary during the initial crystallization process.