

# (Fe, Co)-B-Al-Nb 초미세 결정립합금의 제조 및 자기적 특성

조용수·김윤배·김창석

한국표준과학연구원

대전시 유성구 도룡동 1번지, 305-626

김택기

충남대학교 공과대학 금속공학과

대전시 유성구 궁동 220, 305-764

(1993년 8월 14일 받음, 1993년 9월 6일 최종수정본 받음)

새로운 Fe기 초미세 결정립합금의 제조 가능성 및 자기특성에 관하여 조사하였다. 고포화자화(Fe.<sub>85</sub>Co.<sub>15</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> 비정질합금에서 철이금속을 약 10 at.% Al으로 치환한 (Fe.<sub>85</sub>Co.<sub>15</sub>)<sub>70</sub>B<sub>20</sub>Al<sub>10</sub> 합금은 급속응고에 의하여 비정질 기지내에 직접 α-Fe(Co)의 석출이 가능하다. 또한 (Fe.<sub>85</sub>Co.<sub>15</sub>)<sub>70</sub>B<sub>20</sub>Al<sub>10</sub> 합금에 2~6 at.% Nb의 첨가는 급속응고 시 결정립성장을 억제하고 포화자화를 약 6 ppm이하로 감소시켜 자기 특성을 개선시킨다. 열처리에 의한 자기특성은 Nb의 치환량이 증가할 수록 감소한다. 400 °C에서 1시간 열처리한 (Fe.<sub>85</sub>Co.<sub>15</sub>)<sub>70</sub>B<sub>18</sub>Al<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub> 합금은 평균 약 8nm 이하의 α-Fe(Co) 결정립으로 구성된 초미세 결정립합금으로 제조가 가능하며, 포화자속밀도, 철손 및 투자율 ( $f=50$  kHz,  $B_m=0.2$  T)이 각각 1.2 T, 12 W/kg 및  $2.5 \times 10^4$ 으로 가장 우수하다. 이는 Fe-Si-B-Nb-Cu 초미세 결정립합금 및 영자왜 Co기 비정질합금과 거의 같은 자기특성을 나타낸다.

## I. 서 론

Fe기 비정질합금은 고포화자화, 저항자력의 우수한 자기특성을 나타내나, 고자왜로 인하여 고주파대역에서의 응용에 난점이 있다. 따라서 Fe기 비정질합금의 고주파특성을 개선하기 위하여 Nb, Mo, Cr등을 치환하여 포화자화를 감소시키거나[1], 결정화온도 부근에서 열처리하여 소량의 α-Fe를 석출시키는[2, 3] 연구가 행하여졌으나 좋은 결과를 얻지 못하였다. 그러나 최근에 고주파대역에서 우수한 연자기특성을 나타내는 Fe기 초미세 결정립합금이 개발되었다[4, 5]. 이는 Fe기 비정질합금을 결정화온도 이상의 온도에서 열처리하여 미세한 결정립(≅10 nm)을 형성시킨 재료로서 고포화자속밀도, 저항자력, 저자왜를 나타낸다. 본 연구에서는 이미 개발된 초미세결정립합금과 조성이 다른 새로운 Fe기 초미세결정립 연자성재료의 개발가능성을 조사하였다. 이를 위하여 Fe-B계 비정질합금에 포화자속밀도 상승효과[6]를 위하여 소량의 Co를 Fe와 치환한 후, α-Fe안정화원소인 Al를 (Fe, Co)와 치환하여 급냉시 직접 α-Fe(Co)를 석출시키고 잔류비정질상의 자왜를 감소시키기 위하여 소량

의 Nb를 첨가한 (Fe, Co)-B-Al-Nb합금을 제조하여 as-prepared 상태 및 열처리에 따른 자기적특성을 조사하였다.

## II. 실험방법

(Fe.<sub>85</sub>Co.<sub>15</sub>)<sub>80-x</sub>B<sub>20</sub>Al<sub>x</sub> ( $x=0, 5, 10, 15$ ) 및 (Fe.<sub>85</sub>Co.<sub>15</sub>)<sub>70</sub>B<sub>20-x</sub>Al<sub>10</sub>Nb<sub>x</sub> ( $x=0, 2, 4, 6$ ) 조성의 모합금은 아르곤 가스 분위기중에서 아크로를 이용하여 제조하였다. 급속응고시료는 단롤급속응고장치를 이용하여 37 m/s의 표면속도에서 두께 20 μm, 폭 1 mm의 리본형으로 제조하였다. 급속응고시료의 포화자속밀도는 진동시편 마그네토미터(VSM, LDJ Model 9500)로 포화자화를 측정후 밀도를 측정하여 환산하였으며, 포화자왜는 소각자화 회전법을 이용하여 측정하였다. 철손 및 투자율은 single strip 교류자기이력곡선 측정장치를 이용하여  $f=50$  kHz,  $B_m=0.2$  T에서 측정하였다. 열처리는 약  $1 \times 10^{-3}$  Torr의 진공중에서 250~450 °C까지 50 °C간격으로 1시간동안 행하였다. 한편, 구조 및 상 분석은 X-선 회절장치를 이용하였으며, 미세조직 관찰은 투과전자현미경(TEM, Akashi 200 kV EM-002B)을 이용하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

급속응고중 비정질기지(amorphous matrix) 내에  $\alpha$ -Fe상의 직접 석출 가능성을 조사하기 위하여 높은 포화자속밀도를 나타내는  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{80-x}\text{B}_{20}$  비정질합금에  $\alpha$ -Fe 안정화원소인 Al을 치환한  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{80-x}\text{B}_{20}\text{Al}_x$  합금을 37 m/s의 표면속도에서 급속응고하였다. Fig. 1은  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{80-x}\text{B}_{20}\text{Al}_x$  급속응고합금의 Al조성에 따른 상변화를 X-선회절장치를 이용하여 조사한 결과이다.

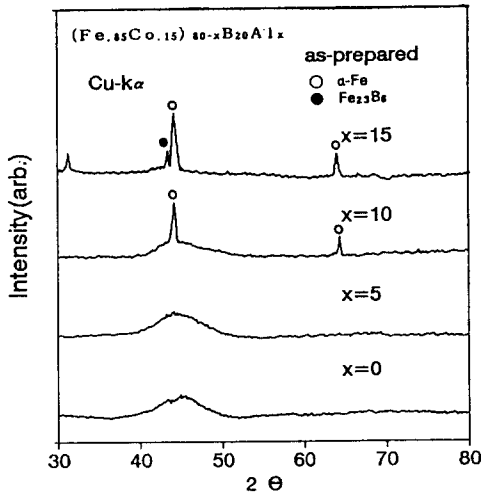


Fig. 1. Change in the X-ray diffraction patterns of  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{80-x}\text{B}_{20}\text{Al}_x$  alloys.

Fig. 1에서 Al의 치환량이 증가함에 따라  $x=5$ 까지는 비정질이 형성되나  $x=10$ 에서는 비정질기지에  $\alpha$ -Fe가 석출한다. 그러나  $x=15$ 의 경우  $\alpha$ -Fe 이외에  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ 상이 나타난다. 이와같은 결과로부터 비정질기지에  $\alpha$ -Fe의 석출이 가능한 조성은 약 10 at.% Al임을 알 수 있다. Fig. 2는  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{80-x}\text{B}_{20}\text{Al}_x$  급속응고합금의 Al조성에 따른 포화자속밀도, 포화자왜, 철손 및 투자율의 변화를 조사한 결과이다.

Fig. 2에서 Al치환량이 증가할 수록 포화자속밀도는 직선적으로 감소하여  $x=10$ 에서 1.2 T이다. 또한 포화자왜는 포화자속밀도와 같은 경향으로 직선적으로 감소하여  $x=10$ 에서 약 20 ppm을 나타낸다. 한편, 철손은  $x=10$ 까지 약 35 W/kg으로 거의 일정하나  $x=15$ 에서 급격히 증가하며, 투자율은  $x=10$ 까지 약  $9 \times 10^3$ 으로 거의 일정하나  $x=15$ 에서 급격히 감소한다.  $x=15$ 에서의 자기특성열화는  $\alpha$ -Fe 이외에 다른상( $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ )의 석출에

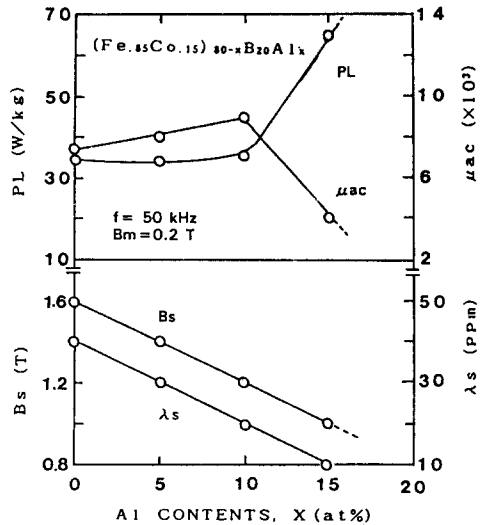


Fig. 2. Magnetic properties of  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{80-x}\text{B}_{20}\text{Al}_x$  alloys.

기인하는 것으로 사료된다. Fig. 2의  $x=10$ 에서 비정질기지에 소량의  $\alpha$ -Fe(Co)가 석출되어 R. Hasegawa[2]의 연구결과에서와 같이 자기적특성의 개선이 기대되었으나, 본 연구에서는 철손 및 투자율의 개선이 나타나지 않았다. 이와같은 결과는 열처리에 의한  $\alpha$ -Fe 석출효과와는 달리 급속응고시 직접  $\alpha$ -Fe(Co)를 석출시키므로서 급속응고에 의한 내부응력증가와 잔류비정질상과 석출물의 경계에 존재할 것으로 예상되는 응력에 기인하는 것으로 사료되며, 잔류 비정질상의 고자왜도 자기특성을 열화시키는 것으로 판단된다.

급속응고시  $\alpha$ -Fe(Co)가 석출가능한  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{70}\text{B}_{20}\text{Al}_{10}$  합금의 자기특성을 개선하기 위하여 잔류비정질상의 포화자왜를 감소시킬 것으로 예상되는 Nb[1]를 치환한  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{70}\text{B}_{20-x}\text{Al}_{10}\text{Nb}_x$  급속응고합금을 제조하였다. Fig. 3은 37 m/s의 물 표면속도에서 제조된  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{70}\text{B}_{20-x}\text{Al}_{10}\text{Nb}_x$  급속응고합금의 Nb 치환량에 따른 X-선회절상을 조사한 결과이다.

Fig. 3에서 X-선회절상은 Nb의 치환량이 증가함에도 비정질기지에 석출하는  $\alpha$ -Fe(Co)상의 회절강도가 거의 변하지 않음을 나타낸다. 이와같은 결과로부터 Nb의 치환은 급냉응고시 생성된  $\alpha$ -Fe(Co)의 성장에 기여하지 않는 것으로 판단된다. Fig. 4는  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{70}\text{B}_{20-x}\text{Al}_{10}\text{Nb}_x$  급속응고합금의 Nb치환량에 따른 자기적특성을 조사한 결과이다.

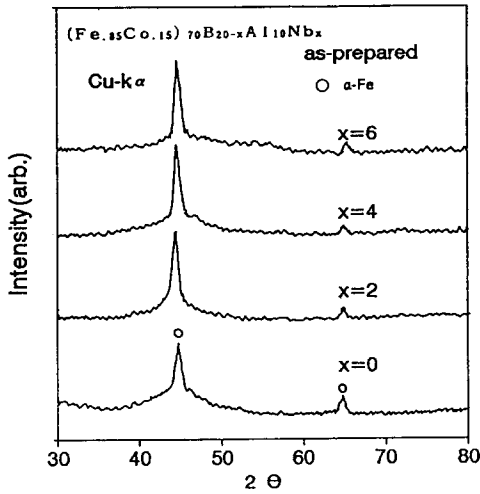


Fig. 3. Change in the X-ray diffraction patterns of  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{70}\text{B}_{20-x}\text{Al}_{10}\text{Nb}_x$  alloys.

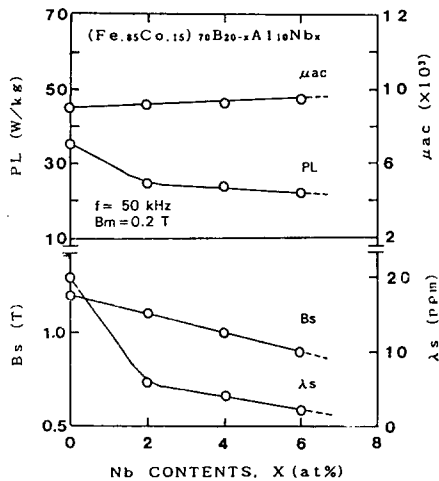


Fig. 4. Magnetic properties of  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{70}\text{B}_{20-x}\text{Al}_{10}\text{Nb}_x$  alloys.

Fig. 4에서 포화자속밀도는 1.2~0.9 T으로 Nb의 치환량이 증가할 수록 직선적으로 감소한다. 한편, 포화자왜는 Nb의 치환으로 인하여 급격히 감소하여 x=2이상의 조성에서 6 ppm이하를 나타낸다. 이와같이 포화자왜가 감소하는 결과는 Fig. 3의 고찰에서 예상했던 Nb의 역할로 사료된다. 즉, Nb의 치환은  $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 의 성장을 억제할 뿐만아니라, 잔류되어 있는 비정질상의 자왜를 감소시키는 것으로 고찰된다. 한편, 투자율은 전조성에서

약  $9 \times 10^3$ 으로 거의 일정하며, 철손은 Nb이 첨가됨에 따라 급격히 감소하여 x=2이상의 조성에서는 25~22 W/kg이 된다. 한편, 급속응고에 의하여 잔류비정질상 및  $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 와 잔류비정질상의 경계에 존재 할 것으로 추측되는 내부응력을 제거하기 위하여 250~450 °C 온도 구간에서 50 °C간격으로 1시간동안 열처리를 하였다. Fig. 5는  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{70}\text{B}_{20-x}\text{Al}_{10}\text{Nb}_x$  급속응고합금의 열처리온도에 따른 X-선 회절상을 x=2에 대하여 대표적으로 나타낸 것이다.

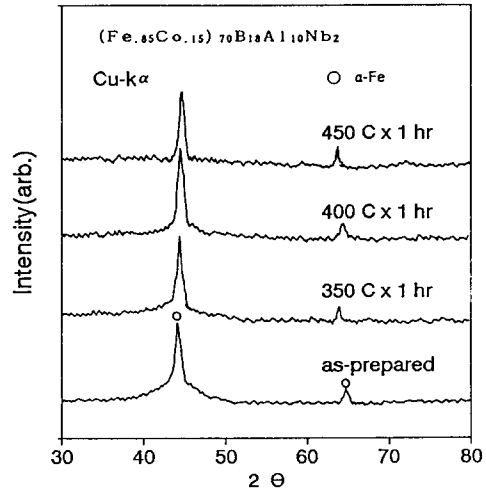


Fig. 5. Change in the X-ray diffraction patterns of  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{70}\text{B}_{18}\text{Al}_{10}\text{Nb}_2$  alloys with annealing temperature.

Fig. 5에서 열처리온도가 증가함에도  $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 의 회절상은 변하지 않으며, x=4, 6에서도 같은 경향을 나타낸다. 이로부터 본 연구에서 행한 열처리조건에서  $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 가 성장하지 않는 것으로 판단된다. Fig. 6은  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{70}\text{B}_{20-x}\text{Al}_{10}\text{Nb}_x$  급속응고합금의 열처리온도에 따른 투자율의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 6에서 Nb의 치환량이 증가할 수록 열처리효과가 감소함을 알 수 있으며, 투자율은 x=2의 경우 400 °C, 1시간 열처리조건에서  $2.5 \times 10^4$ 으로 같은 조건에서 측정 한 영자왜 Co-Fe-Si-B 비정질합금과 거의 같은 값이다. 또한 x=4에서는 350 °C, 1시간 열처리조건에서  $1.7 \times 10^4$ 이고, x=6에서는 열처리온도가 증가할 수록 완만히 증가하여 400 °C, 1시간 열처리조건에서 약  $1.2 \times 10^4$ 이다. 이와같이 열처리에 의하여  $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 가 성장하지 않고, 본 연구에서 열처리온도에 따른 포화자왜의 변화를 조사

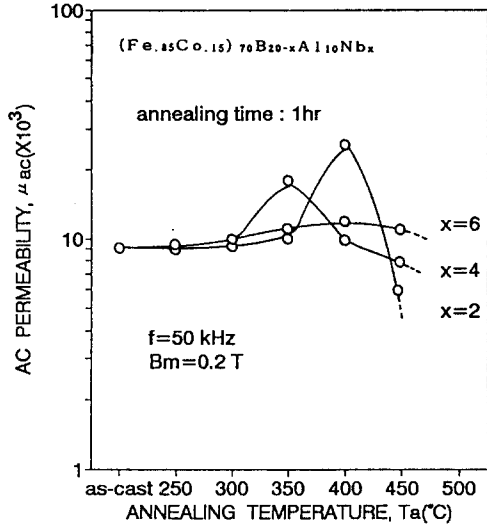


Fig. 6. Dependence of AC permeability for the  $(Fe_{.85}Co_{.15})_{70}B_{20-x}Al_{10}Nb_x$  alloys on annealing temperature.

한 결과, 포화자왜의 변화가 나타나지 않음에도 불구하고 연자기특성이 개선된 것은 내부응력의 소멸과 미세결정립의 형성에 의한 것으로 판단된다. Fig. 7은  $(Fe_{.85}Co_{.15})_{70}B_{20-x}Al_{10}Nb_x$  금속용고합금의 열처리온도에 따른 철손의 변화를 나타낸 것이다.

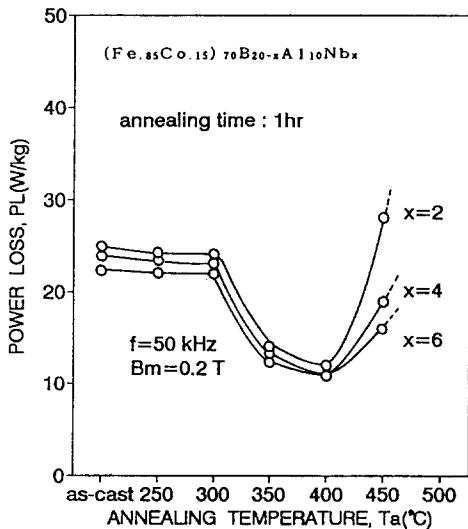


Fig. 7. Dependence of power loss for the  $(Fe_{.85}Co_{.15})_{70}B_{20-x}Al_{10}Nb_x$  alloys on annealing temperature.

Fig. 7에서 철손은 350~400 °C, 1시간 열처리조건에서 약 12 W/kg으로 전조성에서 거의 같다. 이는 as-prepared상태 보다 2배이상 감소된 값이다. Table I 은 본 연구에서 조사된 재료와 다른 연자성재료의 자기특성을 조사한 것이다.

Table. I. Magnetic properties of nanocrystalline and other soft magnetic materials.

Materials	t (μm)	B <sub>s</sub> (T)	B <sub>i</sub> /B <sub>s</sub> (%)	H <sub>c</sub> (A/m)	μ <sub>90</sub> (×10 <sup>3</sup> )	PL (W/kg)	λ <sub>i</sub> (×10 <sup>3</sup> )
$(Fe_{.x}Co_{.15})_{70}Al_{10}B_{20}$	20	1.2	63	-	9	35	20
$(Fe_{.x}Co_{.15})_{70}Al_{10}B_{18}Nb_2$	21	1.1	61	-	9	25	6
$(Fe_{.x}Co_{.15})_{70}Al_{10}B_{16}Nb_4$	20	1.0	62	-	9	23	4
$(Fe_{.x}Co_{.15})_{70}Al_{10}B_{14}Nb_6$	22	0.9	64	-	9	22	2
$(Fe_{.x}Co_{.15})_{70}Al_{10}B_{18}Nb_2$ (H)	21	1.1	72	3	25	12	6
$(Fe_{.x}Co_{.15})_{70}Al_{10}B_{14}Nb_6$ (H)	22	0.9	70	2	12	11	2
Metglas 2605S-3A	20	1.4	64	9	9	35	20
Co Fe Si B amorphous alloy	20	0.5	91	0.32	25	10	≅0
Fe Si B Nb Cu nanocrystalline[7]	20	1.2	60	1.3	25	11	<2
Fe <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>2</sub> nanocrystalline[5]	20	1.7	-	7.2	-	-	-
MnZn ferrite[7]	0.5	28	14.3	9	30	-	-

H : heat-treatment (400 °C × 1 hr)      μ<sub>90</sub>, P<sub>L</sub> : f=50 kHz, B<sub>m</sub>=0.2 T

Table I에서 as-prepared상태에서의 자기특성은 본 연구에서 조사된 Fe기 비정질 (Metglas 2605-3A)에 비하여 매우 우수하다. 또한 400 °C에서 1시간 열처리할 경우 본 연구에서 조사된 Co-Fe-Si-B 비정질합금과 거의 같은 자기특성을 나타낸다.

Fig. 8은 같은 조건에서 측정된 Metglas 2605S-3A 비정질합금 및 Co-Fe-Si-B 비정질합금과 400 °C, 1시간 열처리한  $(Fe_{.85}Co_{.15})_{70}B_{18}Al_{10}Nb_2$  합금에 대해 주파수 50 kHz에서 철손의 최대자속밀도 의존성을 비교한 것이다. Fig. 8에서 400 °C, 1시간 열처리한  $(Fe_{.85}Co_{.15})_{70}B_{18}Al_{10}Nb_2$  합금의 철손은 Metglas 2605S-3A 비정질합금에 비하여 현저히 개선된 결과를 나타내며, 영자왜조성인 Co-Fe-Si-B 비정질합금과 거의 같은 철손을 나타낸다. Fig. 9는 최적열처리조건에서 제조된  $(Fe_{.85}Co_{.15})_{70}B_{18}Al_{10}Nb_2$  합금에 대해 TEM을 이용하여 미세조직을 관찰한 결과이다.

Fig. 9에서 α-Fe(Co)의 평균결정립크기가 8 nm이하로 구성되어 있음을 알 수 있다.

이는 현재 개발된 초미세 결정립합금의 평균결정립크기에 비하여 다소 작다. 또한 현재까지 발표된 초미세 결정립합금은 비정질상으로 제작한 후 결정화온도 이상의 온도에서 열처리를 행하여 자왜를 감소시키는 α-Fe(Si)

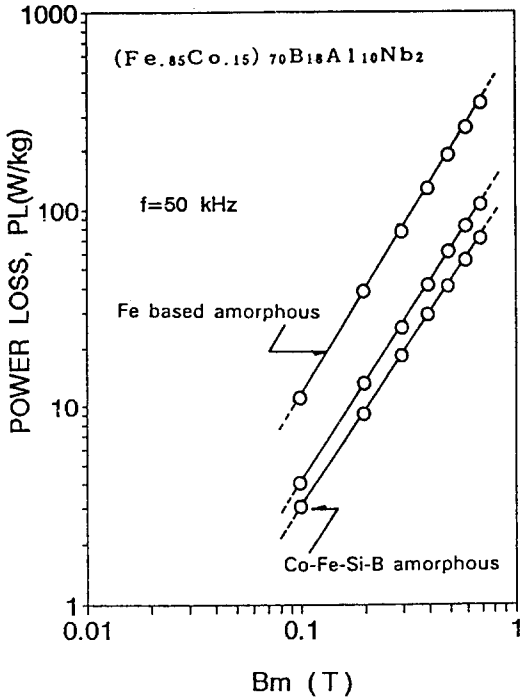


Fig. 8.  $B_m$  dependence of power loss measured at 50 kHz for nanocrystalline  $(Fe_{.85}Co_{.15})_{70}B_{20}Al_{10}Nb_2$  alloy.

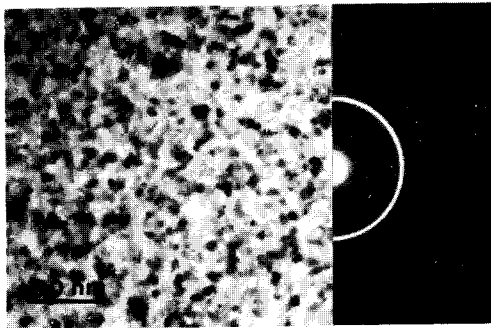


Fig. 9. Bright field micrograph and diffraction pattern of nanocrystalline  $(Fe_{.85}Co_{.15})_{70}B_{20}Al_{10}Nb_2$  alloy.

를 석출시켜 고주파 대역에서의 연자기특성을 개선하였다. 그러나, 본 연구에서는 급속응고시 비정질기지에  $\alpha$ -Fe(Co)를 직접 석출시키고 잔류 비정질상의 자왜를 감소시키기 위하여 Nb치환하였으며, 내부응력을 제거하기

위한 열처리를 행하여 초미세결정립합금을 제조하여 자기적특성을 개선하였다.

#### IV. 결 론

새로운 초미세 결정립합금의 개발 가능성을 조사하기 위하여 급속응고법을 이용하여 제조된  $(Fe_{.85}Co_{.15})_{70}B_{20}Al_{10}Nb_x$  합금은 급속응고시 Al의 치환에 의하여 비정질기지에  $\alpha$ -Fe(Co)가 석출되며, Nb의 치환으로 잔류비정질상의 자왜가 감소하여 자기적특성이 개선된다.  $(Fe_{.85}Co_{.15})_{70}B_{20}Al_{10}Nb_x$  급속응고합금의 열처리는 자기특성을 개선시키며, Nb의 치환량이 증가할 수록 열처리 효과는 감소한다. 또한 최적열처리조건에서 영자왜 Co-Fe-Si-B 비정질합금보다 높은 포화자속밀도와 거의 같은 투자율 및 철손을 나타낸다. 한편, 최적열처리조건에서의 미세조직은 약 8 nm이하의 초미세결정립으로 구성되어 있음을 알 수 있으며, 이와같은 결과로부터 새로운 Fe기 초미세결정립합금의 제조가 가능함을 알 수 있다.

#### 참고 문헌

- [ 1 ] K. Inomata, T. Kobayashi, M. Hasegawa, and T. Sawa, J. of Magnetism and Magnetic Materials, pp.31-34, 1577(1983).
- [ 2 ] R. Hasegawa, G. E. Fish, and V. R. V. Ramanan, Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals(Sendai, 1981), pp.929, (1981).
- [ 3 ] Y. Ogata, Y. Sawada, and T. Miyazaki, Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981), pp.953, (1981).
- [ 4 ] Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., 64(10), pp.6044, (1988).
- [ 5 ] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino, and T. Masumoto, Materials Transactions, JIM, 31(8), pp.743, (1990).
- [ 6 ] F. E. Luborsky, J. L. Walter, and D. G. LeGrand, IEEE Trans. Mag., MAG-12, pp. 930, (1976).
- [ 7 ] Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, J. Appl. Phys. 64(10), pp.6047, (1988).

## Fabrication and Magnetic Properties of (Fe,Co)-B-Al-Nb Alloys with Ultrafine Grain Structure

Y. S. Cho, Y. B. Kim, and C. S. Kim

*Korea Research Institute of Standards and Science*

*Taedok Science Town, Taejon 305-626*

T. K. Kim

*Department of Metallurgical Engineering,*

*Chungnam National University, Taejon 305-764*

(Received 14 August 1993, in final form 6 September 1993)

Magnetic properties of (Fe, Co)-B-Al-Nb alloys prepared by rapid solidification process have been studied for the development of new type Fe based nanocrystalline alloy. Phases with  $\alpha$ -Fe(Co) crystallinities in amorphous matrix has been obtained directly from the rapid solidification by substituting 10 at. %Al for transition metal in  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{80}\text{B}_{20}$  amorphous alloy. Addition of 2~6 at. % Nb to  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{70}\text{B}_{20}\text{Al}_{20}$  alloy decrease saturation magnetostriction below 6 ppm, and improves soft magnetic properties. Heat treatment effects decrease with increasing Nb content.  $(\text{Fe}_{.85}\text{Co}_{.15})_{70}\text{B}_{18}\text{Al}_{10}\text{Nb}_2$  alloy annealed at 400 °C during 1 hr shows structure composed of ultra-fine grains of about 8 nm and the most improved magnetic properties among the prepared alloys. Saturation magnetic flux density, power loss and permeability( $f=50$  kHz,  $B_m=0.2$  T) of the alloy are 1.1 T, 12 W/kg and  $2.5 \times 10^4$  respectively.