

FeCuNbSiB 합금의 투자율 여효*

이용호 · 신용돌

전북대학교 물리학과

전주 560-756

노태환 · 강일구

한국과학기술연구원 자성합금연구실

서울 136-791

(1992년 8월 19일 받음)

액체급냉법으로 제작한 단일박대형 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16}B_{6.5}$ 합금의 투자율 여효에 대한 열처리 효과를 펄스측정법으로 조사하였다. 미열처리 시료의 자화율 χ 와 인가자기장이 10 Oe 때의 자속밀도 B_{10} 은 약 800과 0.8 T였으며, 교류소자후 1초에서 64초 사이의 χ 의 변화율 D 는 약 16%였다. 300 °C에서 600 °C 사이의 1시간의 등온 열처리에 의하여 열자기특성은 향상하였으며 최적 열처리온도 570 °C에서 χ , B_{10} , D 는 각각 15000, 1.2 T, 1.1 % 이었다. 열처리에 의한 특성의 변화의 원인을 미세결정립의 크기와 자기변형등에 연관하여 고찰하였다.

I. 서 론

액체급냉법으로 제작한 Fe기 비정질 합금(보기: Metglas 2605 S-2, $Fe_{78}B_{13}Si_9$, [1]) 등은 종전의 대표적인 연자성재료인 규소강을 능가하는 우수한 특성과 경제성 때문에 신소재로 기대되고 있으나 열역학적 준안정상태인 비정질 고유의 열적 불안정성과 투자율 여효(permeability aftereffect 또는 disaccommodation 이하, DA라 약기함)가 미세결의 결점이고, 자기변형이 커서 초투자율이 비교적 작은 단점들이 있었다. 이러한 단점들은 최적 열처리조건에 의하여 보다 안정한 열역학적 상태로의 전이와 내부응력의 완화에 의한 자기변형을 개재한 이방성의 감소와 초투자율의 증가등에 의하여 어느정도 경감되었다. 그러나 과도한 열처리는 결정화를 초래하여 결정이방성의 급격한 증가에 의하여 비정질의 특징은 없어지고 연자기 특성은 급속히 악화되었다. 1988년

Yoshizawa [2]에 의하여 개발된 Finemet라 약칭되는 합금은, Fe기 비정질 합금의 성분에 미량의 Cu와 Nb를 첨가하여 비정질 박대를 제작한 뒤에 적정온도로 열처리한 것인데, 결정화후에 예상과는 반대로 수만~수십만에 달하는 투자율과 우수한 연자성을 갖는다는 것이 발견되어 실용상의 중요성과 이론적인 흥미에 의하여 신 연자성 재료 연구의 중심과제의 하나가 되어 있다[3-4]. 그리고 투자율 여효 즉 DA에 대하여 많은 연구 [5-14]가 있었으나 아직도 분명치 않는 점이 많다. 그러나 DA의 원인은 비정질 구조의 고유적인 것이며 자기변형과 밀접한 관계가 있는것으로 알려져 있다. 본 연구의 목적은 Finemet는 열처리에 의하여 비정질에서 결정질로 변환되므로 그 과정의 DA의 변화를 조사하여 DA의 본질 및 결정화에 의한 연자성의 향상의 원인을 이해하려고 하는 것이다.

II. 실험

1. 시료의 제작과 열처리

시료의 조성은 Yoshizawa [2]와 Gawior [13]가 보

* 본 연구는 1991년도 교육부 기초과학연구소 제3차 5개년 계획(BSRI-91-213)에 의한 연구임.

고한 Fe_{73.5}Cu₁Si_{13.5}B₉의 조성에서 Si를 증가하고 B를 감소한 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si₁₆B_{6.5}로 하였다. 그것은 저자들의 전년도 보고 [18]에 있어서 Si 함유량의 증가가 자기변형을 보다 작게함을 알았기 때문이다. 모합금은 15 %B-Fe와 각 단체원소들을 원자량비로 평량하여 10⁻³ torr로 배기한 석영관에 봉입하여 고주파유도로 가열 용융하여 제작하였다. 약 10 g의 모합금을 내경 13 mm, 노즐 직경 약 0.4 mm의 석영관에 넣어 Ar 분위기 속에서 고주파유도로 1300 °C로 가열 용융하여 2500 rpm로 회전하는 직경 30 cm의 동원관 위 0.4 mm의 높이에 노즐을 놓게하고 1.5 kg/cm²의 Ar 압력으로 용탕을 분출하여 급냉시켜 시료를 제작하였다. 제작된 시료는 폭 1.5~2 mm, 두께 0.02 mm, 길이 수십 m에 달하는 막대였다. 열처리 길이를 70 mm로 절단하여 10⁻³ torr로 배기한 석영관에 넣어 소정의 열처리 온도로 미리 가열된 무유도 전기로에 넣어 1시간 등은 열처리한 후 석영관 전체를 상온의 물속에 넣어 냉각한 후에 석영관 속의 시료를 끌어내었다. 열처리 온도는 300 °C, 400 °C, 500 °C, 540 °C, 570 °C, 600 °C의 5단계였다.

2. 연자기 특성의 측정

시료의 B₁₀(인가자기장이 10 Oe 때의 자속밀도), 초투자율, 초투자율의 시간변화 (DA) 등의 측정에는 자작한 펄스법 측정기 [14,15]를 사용하여 major 및 minor loop를 측정하였으며 측정결과와 표시기에는 12 bit의 분해능과 5.25 인치 디스켓 기억장치를 내장한 digital storage oscilloscope (Nicolet 310)를 사용하였다. 이때 측정주파수는 250 Hz이며, 교류소자의 주파수는 80 Hz, 최대전폭은 10 Oe, 소자시간은 약 1 s였다. 측정결과는 모두 디스켓에 수록하였다. 자기변형은 자작한 TRA 부리기에 의한 자기변형 측정기 [16]로 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. Major loop 특성

250 Hz, 최대치 10 Oe의 삼각파로 여자한 major loop의 열처리 효과는 Fig. 1과 같으며, 이것으로 B₁₀, 보자력, 각형비 등을 구한 결과를 Table I에 표시했다.

열처리 온도의 상승에 따라 B₁₀과 각형비 S는 단조증가하며 500 °C 이상에서는 거의 일정해진다. 여기서 각형비 S는 B_r/B₁₀으로 구하였으며 B_r은 major loop의 위와 아래의 두 무릎 (knee) 사이의 거리의 1/2로 구하였다.

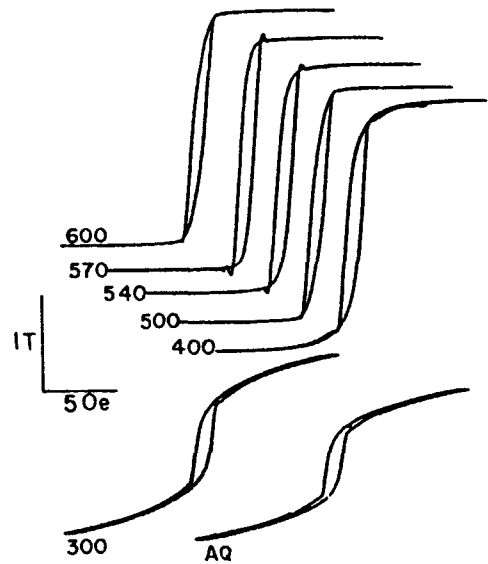


Fig. 1. Change of the major loops with isothermal annealing for 1 hour of Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si₁₆B_{6.5} alloys. The numerics are for the annealing temperature. AQ : as quenched sample.

Table I. Several properties of the major loops.

T _a	°C	AQ	300	400	500	540	570	600
B ₁₀	Gauss	7660	9144	12635	13180	12000	12200	12240
H _c	m Oe	511	495	497	427	502.8	460.5	418
S	%	43	44	81	94	96	96	96
A _s	10 ⁻⁸ m ²	4.00	3.96	3.99	3.60	3.86	3.85	3.88

T_a : annealing temperature H_c : coercive force S : squareness factor A_s : cross section
 B₁₀ : flux density at 10 Oe.

그 이유는 시료가 단일박대임으로 반자기장을 고려하여 B-H 곡선을 반자기장 만큼 평행 이동시키면 B축을 끝나는 점이 무릎과 일치하였기 때문이다. Bozorth의 표 [17]에 의하면 자속밀도가 12000 G이고, 본 시료와 같이 반경 대 길이의 비가 600일때 반자기장계수 $N/4\pi$ 는 10^{-5} 이 되므로 반자기장 H_a 는 약 280 m Oe로서 H_c 의 약 2/3가 되었기 때문이다. 500 °C 이상에서 연자성이 크게 향상되는 이유는 저자들의 전년도 보고서 [18]에서 상세히 기술한 바와 같이 X선 회절과 DTA 분석의 결과 480~530 °C 부근에서 bcc 상인 α -Fe가 석출되며 그 입자의 크기는 X선 회절의 peak의 폭 분석과 투과전자현미경의 관찰에 의하여 20 nm 이하가 되어, 미세결정립의 실효이방성은 입자직경의 6승에 비례한다는 Herzer의 이론 [3,4]에 의하여 설명된다. 그러나 600 °C의 가열에서는 major loop의 무릎 부분의 곡률이 작아져서 이방성이 커짐을 알수 있는데, 그것은 580~635 °C 부근에서 Fe_3B 상이 석출되며, 또 입자의 크기가 커지므로 연자성이 악화되는것으로 설명이 된다.

2. Minor loop의 특성과 투자율 여효

시료를 80 Hz, 최대진폭 10 Oe, 진폭의 지수함수 감쇠 시간 1 s인 정현파로 교류소자를 한후 1 s 및 64 s의 휴지 시간 (rest time) 후에 2 cycle 만 계속되는 250 Hz, 진폭 17~40 mOe의 고립삼각파로 자화하여 얻어지는 minor loop은 Fig. 2와 Fig. 3과 같다. Fig. 2는 미열처리 (AQ) 시료와 300 °C, 1시간의 등온 열처리한 시료이며, Fig. 3은 진폭은 17 mOe 이며 400~600 °C 까지의 1시간의 등온 열처리한 시료의 minor loop 이다. 기울기가 작은 직선부분에 이어서 급격히 자화가 증가하는 Barkhausen 도약이 일어나며 그 후에는 타원형의 일반적인 minor loop가 된다. 이러한 뱀모양 (constricted) minor loop은 투자율 여효 DA가 있음을 표시하고 있다. 소자 1초후의 자화율은 $\chi(1s)$ 는 64초후의 자화율 $\chi(64s)$ 보다 크다. 그 이유는 교류소자 직후의 자벽내 및 자구내의 자성원자들의 위치가 조밀 무질서 구조 (dense random packing) 속의 자유체적 (free volume)에 의하여 자유에너지가 최소가 되게 재배치 되어감에 따라 자벽운동에 대한 potential barrier가 높아지는 것으로 설명되고 있다. 도약점에 있어서의 인가자기장과 자화를 H_j 와 I_j 라 할때 초자화율 χ 는 $\chi = I_j / H_j$ 가 되고, χ 의 변화율 D 는 $D = [\chi(1s) - \chi(64s)] / \chi(1s)$ 로 정의되며, DA의 세기를 나타낸다. 도약점의 위치는 자벽이 180° 자벽으로만 구성되어 있는 경우는 분명하고 dI/dH 는 도약점에서 불연속이되나 90° 자벽이 증가할수록 도약점은 애

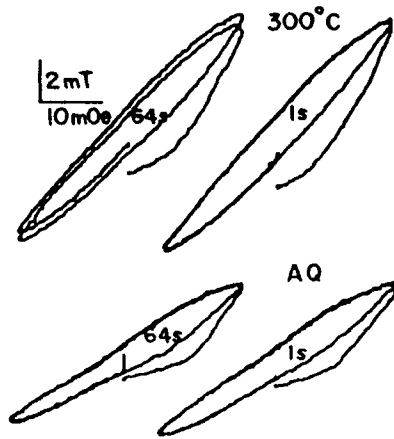


Fig. 2. Change of the minor loops with isothermal annealing for 1 hour and rest time after A. C. demagnetization.

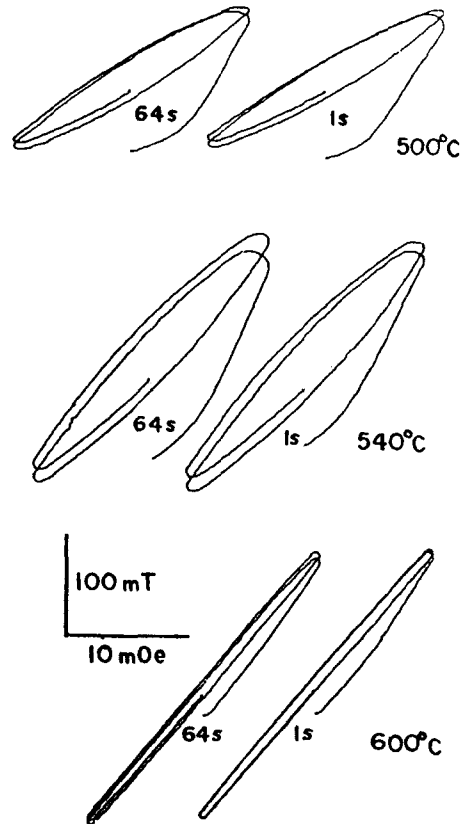


Fig. 3. Change of the minor loops with isothermal annealing for 1 hour and rest time after A. C. demagnetization.

매하여지고 dl/dH 도 연속적으로 변화한다. 본 실험에서는 12 bit 분해능의 digital oscilloscope의 표시화면이 휘점 (spot)으로 되어있어서 도약점 검출이 비교적 쉬웠으나 XY 기록계의 연속선 표시에서는 판별이 곤란하였다. 교류소자후의 시료내의 자구 및 자벽의 배치는 일의적으로 결정되지 않고 다양하므로 minor loop의 모양은 실험마다 조금씩 다르다. 따라서 H_J 와 I_J 의 값은 통계적 분포를 갖게 되며 그 한 예를 Table II에 표시하였다. 이 결과에서 볼때 H_J , I_J , χ 등의 표준편차는 각각의 평균치의 약 3, 10, 10 %로 나와있으며 시행회수가 5회때와 10회때가 비슷하기 때문에 동일조건인 시행회수는 5회로 하여 그 평균치를 data로 하였다. 열처리 온도에 대한 H_J , I_J , χ , D 및 포화자기 변형의 변화를 Fig. 4에 표시하였다. 열처리 온도가 570 °C 까지는 H_J , λ , D 는 단조감소하며 D 와 λ 는 500 °C 부터 급격히 증가하여 570 °C 때 최대치에 도달한다. 570 °C에서 600 °C가 되면 D 와 λ 는 증가하고 χ 는 감소한다. 570 °C에서 자화율이 최대가 되며 투자율 여효의 세기 D 도 최소가 되어 가장 좋은 열처리 조건임을 알수 있다. 이것은 major loop에서도 보는 바와 같이 500 °C 부럽부터 직경이 20 nm 이하의 bcc 상의 α -Fe 미세결정립의 석출에 의하여 Herzer의 미세결정립의 실효이방성 감소의 이론 [3,4]으로 잘 설명이 된다. D 의 감소는 비정질이 열처리에 의하여 미세결정질로 변태하여 자유체적이 감소하여 자성원자의 확산을 막는 것으로 설명된다. 또 D 와 λ 의 변화의 양상이 같은 점도 자기변형이 투자율 여효와 밀접한 관계가 있음을 말하고 있다. 투자율 여효의 세기 D 에 의하여 시료의 유도이방성 에너지 K_1 를 추산할수 있다. 일반적으로 자화율 χ 는 다음과 같은 현상적 식으로 표현된다[19].

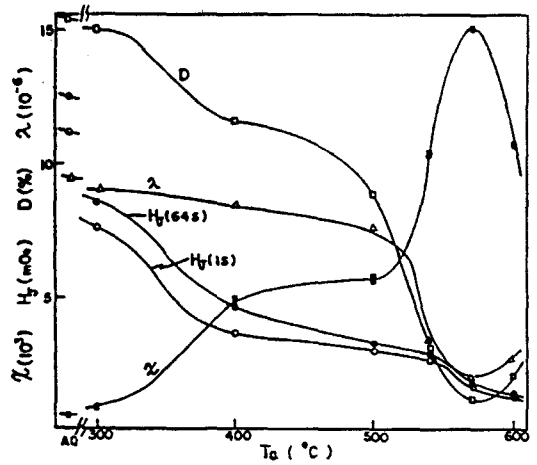


Fig. 4. Change of initial susceptibility χ , magnetic field at first Barkhausen jump H_J , disaccommodation intensity D and magnetostriction λ with annealing temperature T_a .

$$\chi = \frac{a I_s^2}{bK_C + cI\sigma} \quad (1)$$

여기서 a, b, c 는 시료에 따라 달라지는 현상적 상수이고 σ 는 내부응력, K_C 는 이방성 에너지이다. 투자율 여효에서 χ 가 경시감쇠하는 것은 자성원자의 확산에 의하여 K_C 가 $K_C + K_1$ 로 증가하는것으로 설명된다. 여기서 K_1 는 유도자기이방성 에너지이다. 따라서

Table II. An example for the statistical distribution of magnetic field H_J and magnetization I_J at jumping point in the minor loop. (σ : standard deviation)

n	unit	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mean	σ_n	σ_{n-1}
H_J	m Oe	3.62	3.71	3.42	3.46	3.62	3.28	3.56	3.44	3.41	3.92	3.53	0.174	0.183
I_J	G	10.78	10.11	10.0	10.78	10.78	9.00	9.56	9.56	8.67	12.0	9.90	1.09	1.16
χ	-	2978	2732	2924	2978	2978	2744	2684	2778	2542	3061	2803	234	245

H_J (n=5) = 3.53 σ_{H_J} (n=5) = 0.113 σ_{H_J} (n=4) = 0.12
 I_J (n=5) = 10.04 σ_{I_J} (n=5) = 1.00 σ_{I_J} (n=4) = 1.12
 χ (n=5) = 2845 σ_χ (n=5) = 278 σ_χ (n=4) = 311

$$D \equiv \frac{\chi(1s) - \chi(64s)}{\chi(1s)} = \frac{K_1}{bK_C + K_1 + c\lambda\sigma} \quad (2)$$

가 된다. 즉 D 는 유도 이방성 에너지 K_1 의 총이방성에너지 $(bK_C + K_1 + c\lambda\sigma)$ 에 대한 비가 되므로

$$K_1 = a I_s^2 D / \chi(64s) \quad (3)$$

가 성립된다. 이것으로 유도이방성 에너지 K_1 는 D 에 비례함을 알수 있다. 이식에서 K_1 를 자장중 열처리 실험으로 구할수 있으면 상수 a 를 구할수 있다고 보며, 차후의 과제로 남아있다.

IV. 결 론

$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16}B_{6.5}$ 합금의 열처리 온도에 따른 자화율, 투자율 여효, 자기변형등의 몇가지 연자기 특성이 밝혀졌으며, 최적 열처리 조건은 570 °C, 1시간이며, 이때 투자율 여효는 거의 없어졌다. 이러한 특성의 변화는 최근에 발견된 미세결정질의 실효이방성의 이론에 의하여 잘 설명이 되며, 자기변형과 투자율 여효사이에 큰 상관관계가 있음이 밝혀졌다.

참 고 문 헌

[1] Metglas 자성재료 기술자료 8 (1980) 일본 비정질 금속 (주).
 [2] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., **64**, 6044 (1988).
 [3] G. Herzer, IEEE Trans. Mag., **25**, 3327 (1989).

[4] G. Herzer, IEEE Trans. Mag., **26**, 1397 (1990).
 [5] P. Allia and F. Vinai, Phys. Rev. B, **26**, 6141 (1982).
 [6] N. Moser and H. Kronmuller, J. Magn. Magn. Mat., **19**, 275 (1980).
 [7] P. Allia, P. Mazzetti, G. P. Soardo and F. Vinai, J. Magn. Magn. Mat., **15-18**, 1361 (1980).
 [8] P. Allia, R. Sato Turtelli, G. P. Soardo and F. Vinai, J. Appl. Phys., **53**, 7849 (1982).
 [9] P. Kudo and T. Egami, J. Appl. Phys., **53**, 2214 (1982).
 [10] H. Kronmuller, J. Appl. Phys., **52**, 1859 (1981).
 [11] T. Jagielinski, J. Appl. Phys., **53**, 7852 (1982).
 [12] P. Allia, C. Beatrice and F. Vinai, Appl. Phys. Lett. **59**, 2454 (1991).
 [13] W. Gawior and M. Woch, J. Magn. Magn. Mat., **111**, 90 (1991).
 [14] Y. H. Lee, IEEE Trans, **Mag-23**, 2131 (1987).
 [15] 이용호, 전북대 논문집 **25**, 379 (1983).
 [16] 이용호, 신용돌, 이영희, 김희중, 강일구, 응용물리 **2**, 437 (1989).
 [17] R. M. Bozorth, Ferromagnetism (Van Nostrand Co, New Jersey), 847 (1965).
 [18] 강일구 외, 비정질 합금 제조기술 개발과 특성 향상 연구, 과학기술처 연구보고서 N477-3585-1 (1989).
 [19] S. Chikazumi, Physics of Magnetism, (John Wiley Co, New York), 270, 292 (1964).

Permeability Aftereffect in FeCuNbSiB Alloy

Y. H. Lee and Y. D. Shin

Department of Physics, Jeonbuk National University, Jeonju 560-756

T. H. Noh and I. K. Kang

Magnetic Alloys Lab, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

(Received 19 August 1992)

Annealing effects on the permeability aftereffect (disaccommodation) of liquid quenched single strip $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_{6.5}$ alloys were investigated with pulse method. The initial susceptibility χ , B_{10} (the flux density at 10 Oe) and disaccommodation intensity D ($D = [\chi(1\text{ s}) - \chi(64\text{ s})]/\chi(1\text{ s})$, where $\chi(1\text{ s})$ and $\chi(64\text{ s})$ are the susceptibility of 1 and 64 s of rest time after A. C. demagnetization) were about 800, 0.8 T and 16 %, respectively. The soft magnetic properties were improved with isothermal annealing for 1 hour at 300~600 °C. χ , B_{10} and D at 570 °C of optimum annealing temperature were 15000, 1.2 T and 1.1 %, respectively. The origin of the change of characteristics were examined with fine crystalline structure and magnetostriction.