

고포화자화 (Fe, Co)-Zr-B-Cu계 초미세결정립합금의 자기특성

조용수

한국표준과학연구원

대전시 유성구 도룡동 1번지 305-626

김동환·김택기

충남대학교 공과대학 금속공학과

대전시 유성구 궁동 220, 302-764

(1993년 8월 3일 받음, 1993년 8월 28일 최종수정본 받음)

급속응고법으로 제작된 비정질 $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ 합금의 열처리에 따른 구조 및 자기특성이 조사되었다. 비정질 $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ 합금은 600 °C 이하의 열처리온도에서 약 10 nm의 초미세결정립이 형성된다. 600 °C 이상의 열처리조건에서는 결정립크기가 급격히 증가하여 자기특성을 열화시킨다. $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ 합금의 최적열처리온도는 Fe-Zr-B 초미세결정립합금에 비하여 낮으며, 결정립크기 또한 감소한다. 이는 Cu의 첨가에 기인하는 것으로 판단된다. 최적열처리조건에서 $Fe_{80}Co_5Zr_7B_7Cu_1$ 초미세결정립합금의 포화자화 및 $f=50$ kHz, $B_m=0.2$ T에서 측정된 투자율 및 철손은 각각 157.3 emu/g (1.5 T), 1.8×10^4 및 13 W/kg으로 자기특성이 가장 우수하다.

I. 서 론

비정질 연자성재료는 응용분야에 따라 고포화자화의 Fe기 비정질합금과 영자왜조성에서 고투자율인 Co기 비정질합금으로 구분이 가능하다. 그러나 비정질 연자성재료의 응용에 있어서 고기능을 필요로 하는 분야에서의 자기특성은 고포화자화 및 고투자율이 함께 요구되고 있다. 최근에 개발된 Fe기 초미세결정립합금은 이와같은 요구조건을 충족하는 우수한 자기적특성을 나타낸다[1, 2]. 이들 초미세결정립합금중 Fe-Si-B-Nb-Cu합금은 고투자율, 저항자력의 자기특성은 우수하나, 비교적 낮은 포화자화($\cong 1.2$ T)를 나타낸다. 반면에, Fe-Zr-B합금은 Fe-Si-B-Nb-Cu합금에 비하여 투자율 및 항자력은 다소 열화되나, 고포화자화($\cong 1.7$ T)를 나타낸다. 따라서 본 연구에서는 Fe-Zr-B합금의 포화자화를 개선하기 위하여 Co를 치환하였으며, 결정립미세화에 의한 자기특성의 개선을 위하여 Cu를 첨가하여 구조 및 자기특성을 조사하였다.

II. 실험방법

$Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$) 조성의 모

합금은 아르곤가스 분위기중에서 아크로를 이용하여 제조하였다. 급속응고시료는 단률급속응고장치를 이용하여 35 m/s의 표면속도에서 두께 20 μ m, 폭 1 mm의 리본형으로 제조하였다. 급속응고시료의 포화자화는 진동시편마그네토미터(VSM, LDJ Model 9500)를 이용하여 측정하였으며, 철손 및 투자율은 single strip 교류자기이력곡선측정장치를 이용하여 $f=50$ kHz, $B_m=0.2$ T에서 측정하였다. 결정화온도는 전기비저항측정장치를 이용하여 측정된 온도에 따른 비저항의 변화를 분석하여 구하였으며, 이로 부터 열처리조건을 결정하여 약 2×10^{-3} torr의 진공중에서 1시간동안 열처리를 행하였다. 구조는 Fe-K α X-선을 이용하여 분석하였으며, 평균결정립크기는 X-선 회절패턴으로 부터 Scherrer의 식[3]을 이용하여 구하였다.

III. 결과 및 고찰

급속응고된 $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ 합금을 X-선회절장치를 이용하여 분석한 결과 전조성에서 비정질상 특유의 broad한 회절패턴이 나타난다. 이로부터 $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ 합금은 전조성에서 비정질상이 형성 가능함을 알

수 있다. Fig. 1. 은 10/min의 승온속도로 조사된 전기 비저항의 온도의존성으로 부터 전기비저항이 급격히 변하는 온도를 측정하여 결정한 비정질 $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ 합금의 Co조성에 따른 1차 및 2차 결정화온도의 변화를 나타낸 것이다.

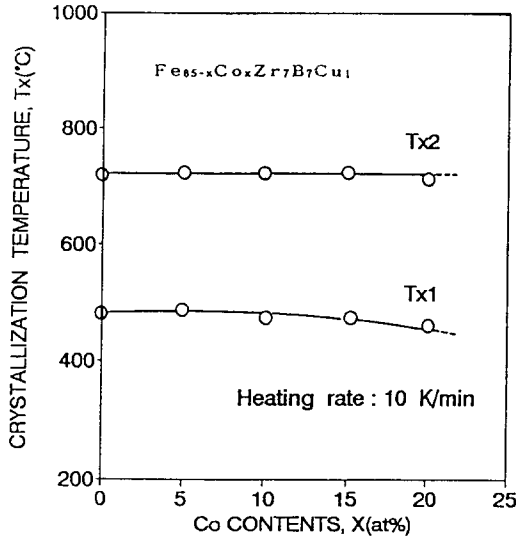


Fig. 1. Composition dependence of crystallization temperature for the $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ amorphous alloys.

Fig. 1에서 비정질 $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ 합금의 1차 결정화온도는 475~460 °C로 Co함유량에 따라서 완만히 감소하나 2차결정화온도는 약 725 °C로 거의 일정하다. Fig. 1의 결과로 부터 Co치환량에 따른 1, 2차 결정화온도의 급격한 변화가 나타나지 않는 것은 Co의 원자특성이 Fe와 유사하기 때문으로 사료된다. 따라서 비정질 $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ 합금에서 Co치환은 열처리에 의한 초미세 결정립 형성에 있어서 α -Fe(Co) 결정립크기에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 또한 1, 2차 결정화온도의 차는 약 250 °C로 비교적 넓은 온도구역에서 α -Fe(Co)가 나타날 것으로 예상된다. 이와 같은 결과를 조사하기 위하여 열처리온도에 따른 X-선회절실험을 행하였으며, Fig. 2는 x=15에 대하여 대표적으로 나타낸 것이다.

Fig. 2에서 1, 2차 결정화온도 사이의 온도영역에서 열처리한 시료는 단상의 α -Fe(Co)가 석출하며, 2차결정화 온도 이상의 온도에서는 α -Fe(Co)와 Fe_3Zr 이 석출됨을 알 수 있다. 이는 전조성에서 같은 경향이다. 이와 같이 조사된 X-선회절패턴으로 부터 α -Fe(Co)의 결정립크기

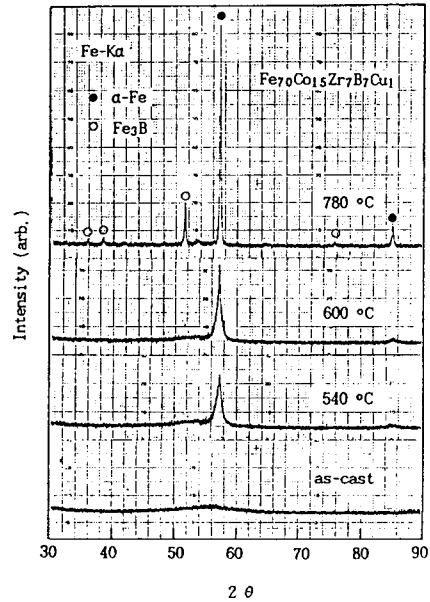


Fig. 2. Change in the X-ray diffraction patterns of the $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ amorphous alloys with annealing temperature.

조사된 X-선회절패턴으로 부터 α -Fe(Co)의 결정립크기를 조사하기 위하여 Scherrer의 식[3]을 이용하였으며, 그 결과는 Fig. 3과 같다.

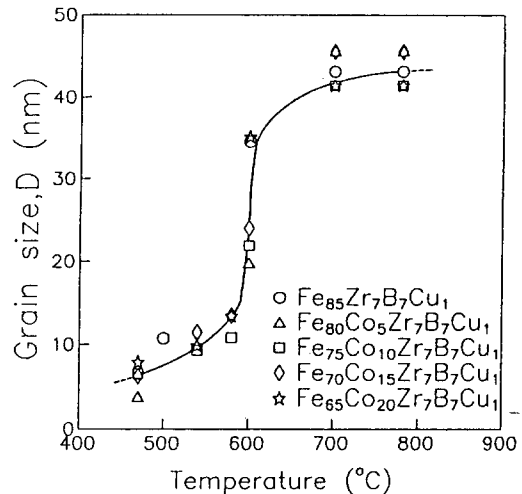


Fig. 3. Dependence of average grain size for the $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ nanocrystalline alloys on annealing temperature.

Fig. 3에서 결정화된 $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ 합금의 α -Fe (Co) 결정립크기는 600 °C 이하의 열처리 온도에서 평균 약 7~13 nm이다. 그러나 600 °C 이상의 열처리 온도에서는 결정립크기가 급격히 증가하며, 2차 결정화 온도 부근에서는 다른 상의 출현과 함께 완만히 증가한다. Fig. 3의 결과로부터 자기특성이 가장 우수하게 나타나는 최적 열처리 조건을 구명하기 위하여 열처리 온도에 따른 투자율 및 철손의 변화를 조사하였으며, Fig. 4는 비정질 $Fe_{80}Co_5Zr_7B_7Cu_1$ 합금을 열처리한 결과이다.

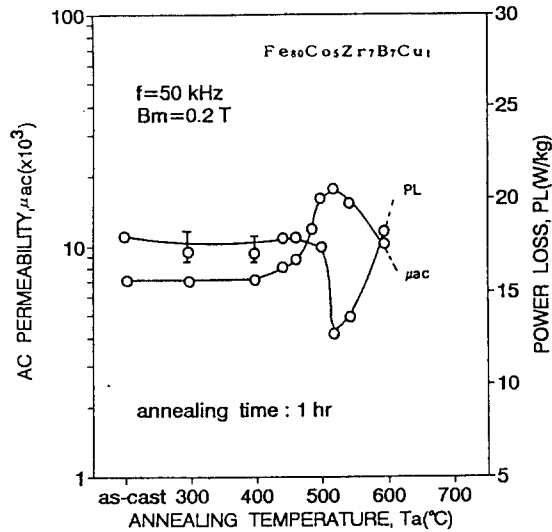


Fig. 4. Dependence of AC permeability and power loss for the $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ nanocrystalline alloys on annealing temperature.

Fig. 4에서 투자율은 미세결정립형성으로 인하여 540 °C에서 1.8×10^4 으로 가장 높으며 이후 결정립 성장에 의하여 급격히 감소한다. 철손은 투자율과 같은 경향으로 540 °C에서 13 W/kg으로 최소를 나타낸 후 급격히 증가한다. Fig. 4의 결과에서 자기특성이 가장 우수하게 나타나는 최적 열처리 온도는 K. Suzuki 등이 [2]이 보고한 $Fe_{91}Zr_7B_2$ 초미세결정립합금의 650 °C보다 약 100 °C 정도 낮음을 알 수 있다. 또한 최적 열처리 온도에서의 결정립크기가 약 10 nm로 Fe-Zr-B계 초미세결정립합금 [2]에 비하여 다소 작다. 이와 같은 결과는 Cu의 첨가에 기인하는 것으로 고찰된다. 즉, 이미 보고된 바와 같이 Fe에 대한 Cu의 낮은 고용도는 편석(segregation) 경향을 강하게 한다 [4]. 이와 같은 경향으로부터 Cu의 첨가는 Fe 기 비정질상의 결정화시 α -Fe(Co)의 핵생성 속도(nu-

cleation rate)를 증가시키는 것으로 사료된다. 그러므로 결정화시 핵생성 속도가 초기 결정화 과정을 지배하여 핵 성장 속도(growth rate)를 둔화시키므로써 보다 낮은 온도에서 초기에 결정립이 미세화된 것으로 추측된다. 따라서 G. Herzer [5]에 의한 보고에서와 같이 초미세결정립 합금의 자기특성은 결정크기에 의해 크게 지배되므로 Cu의 첨가는 결정립 미세화 효과에 의한 자기특성의 개선이 기대된다. Fig. 5은 최적 열처리 조건에서 Co 조성에 따른 투자율 및 철손의 변화를 나타낸 것이다.

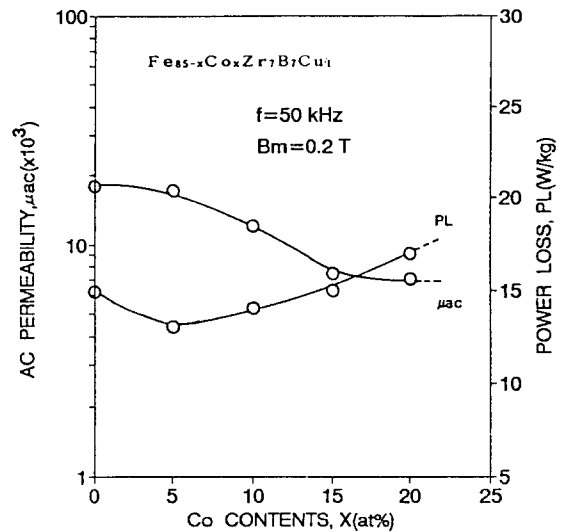


Fig. 5. Composition dependence of permeability and power loss for the the $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ nanocrystalline alloys.

Fig. 5에서 철손 및 투자율은 $x=5$ 에서 가장 우수하며, Co 치환량이 증가할수록 열화된다. $x=5$ 에서 철손의 감소는 전기비저항의 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, 다결정 Fe-Co 합금에서 $x=5$ 과 거의 같은 Co/Fe 08에서의 전기비저항은 Fe의 전기비저항보다 2배 이상 증가한다 [6]. 따라서 $x=5$ 에서 철손의 감소는 전기비저항에 의한 와전류 손실의 감소에 기인하는 것으로 추측되며, $x=5$ 이상에서 Co의 증가에 의한 철손의 증가는 전기비저항의 증가에도 불구하고 자왜의 급격한 증가에 기인하는 것으로 사료된다. Fig. 6은 $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ 합금의 비정질상 및 최적 열처리 조건 하에서의 포화자화의 조성 의존성을 나타낸 것이다.

Fig. 6에서 비정질상의 포화자화는 75~142 emu/g으로 Fe가 증가할수록 감소한다. 이는 Fe-Zr계 비정질합

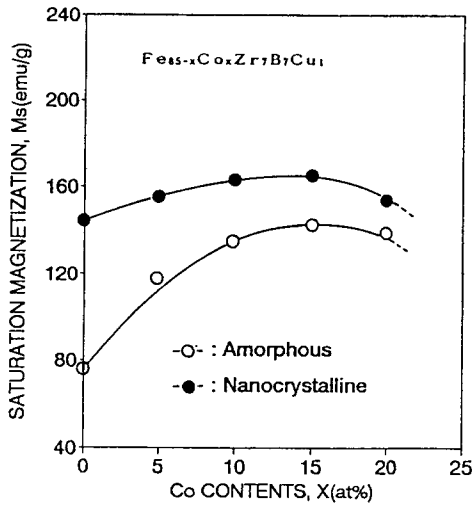


Fig. 6. Composition dependence of saturation magnetization for the $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ alloys.

금에서 나타나는 일반적인 경향으로 Zr에 의하여 Fe 함량이 증가할 수록 반강자성상태(antiferromagnetic state)가 증가하기 때문[7, 8]으로 사료된다. 그러나 Co가 증가할 수록 포화자화는 급격히 증가하여 Fe-Co기 비정질합금과 같은 경향으로 $x=15$ 에서 최대를 나타낸 후 감소한다. 한편, 최적열처리조건에서의 포화자화는 145~165 emu/g으로 α -Fe(Co)의 석출로 인하여 동일조성에서의 비정질상의 포화자화보다 증가하는 경향을 나타내며 증가폭은 Co함유량이 증가할 수록 감소한다. Table I 은 자기특성이 가장 우수한 $Fe_{80}Co_5Zr_7B_7Cu_1$ 초미세 결정립합금과 다른 연자성재료의 자기특성을 조사한 결과이다.

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

Materials	t (μm)	B_s (T)	B_r/B_s (%)	H_c (A/m)	μ_{ac} (T)	PL (W/kg)	$\dot{\epsilon}_s$ ($\times 10^3$)
$Fe_{80}Co_5Zr_7B_7Cu_1$	18	1.5	70	-	18	13	-
Metalas 2605S-3A	20	1.4	65	9	9	35	20
Co-Fe-Si-B amorphous alloy	20	0.5	90	0.32	25	10	≈ 0
$Fe_{91}Zr_7B_2$ nanocrystalline[2]	18	1.7	-	7.2	14*	-	-
Fe-Si-B-Nb-Cu nanocrystalline[9]	20	1.2	60	1.3	50**	11	< 2
MnZn ferrite[9]	0.5	28	14.3	10**	30	-	-

* $f = 1$ kHz ** $f = 10$ kHz μ_{ac} . P.L.: $f = 50$ kHz, $B_m : 0.2$ T

Table I에서 $Fe_{80}Co_5Zr_7B_7Cu_1$ 초미세결정립합금은 Metglas 2605S-3A합금 및 MnZn ferrite에 비하여 전반적으로 우수한 자기특성을 나타낸다. 그러나 같은 조건에서 측정된 영자왜 Co-Fe-Si-B 합금에 비하여 포화자속 밀도는 높으나 투자율 및 철손은 열화된다.

IV. 결 론

Fe-Zr-B계 초미세결정립합금의 자기특성을 개선하기 위하여 Co 및 Cu를 Fe와 치환하여 제작된 비정질 $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ 합금을 초미세결정립합금으로 제조하기 위하여 열처리한 결과는 다음과 같다.

- 1) 600 °C이하의 열처리온도에서 평균 약 10 nm의 초미세결정립이 전조성에서 형성되며, 600 °C이상의 열처리조건에서는 결정립크기가 급격히 증가한다. 이는 Fe-Zr-B계 초미세결정립합금보다 최적열처리조건이 약 100 °C정도 낮으며 결정립 또한 미세하다.
- 2) $Fe_{85-x}Co_xZr_7B_7Cu_1$ 초미세결정립합금의 포화자화는 $x=0$ 에서 145 emu/g이나 Co치환량이 증가할 수록 증가하여 $x=15$ 에서 165 emu/g으로 최대를 나타낸 후 감소한다.
- 3) 최적열처리온도에서 $Fe_{80}Co_5Zr_7B_7Cu_1$ 초미세결정립합금의 포화자화는 157.3 emu/g(1.5 T)이고, $f=50$ kHz, $B_m=0.2$ T에서 측정된 투자율 및 철손은 각각 1.8×10^4 및 13 W/kg으로 가장 우수하다.

후 기

본 연구논문은 92년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., 64(10), pp.6044-6046(1988).
- [2] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino, and T. Masumoto, Materials Transactions, JIM, 31(8), pp.743-746(1990).
- [3] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction 2nd Edition, Addison-Wesley Pub. Co., Reading Mass., pp.99(1959).
- [4] G. A. Chadwick, Metallography of Phase Transformations, Butterworths, London pp.209(1972).