

## Pr 첨가가 Fe-B 비정질합금의 자왜에 미치는 영향

조용수 · 김윤배 · 김창석

한국표준과학연구원

대전직할시 유성구 도룡동 1, 305-606

김택기

충남대학교 공과대학 금속공학과

대전직할시 유성구 궁동 220, 305-764

(1994년 4월 30일 받음, 1994년 6월 9일 최종수정본 받음)

희토류원소 Pr의 첨가가 Fe-B계 비정질합금의 자왜에 미치는 영향을 조사하기 위하여 비정질  $Fe_{86-x}B_{14}Pr_x$  ( $2 \leq x \leq 8$  at.%) 합금을 급속응고법을 이용하여 제조하였다. 급속응고상태 비정질  $Fe_{86-x}B_{14}Pr_x$  합금의 포화자왜는 Pr이 증가할 수록 증가하여  $x=8$ 에서 약 50 ppm이 얻어졌다. 특히 300 °C에서 2시간 열처리된 비정질  $Fe_{84}B_{14}Pr_2$  합금의 포화자왜는 70 ppm으로 증가하였다. 300 °C에서 2시간 열처리된 비정질  $Fe_{84}B_{14}Pr_2$  합금의 교류 자기 이력손실 및 교류투자율( $f=50$  kHz,  $B_m=0.1$  T)은 각각 15 W/kg,  $5.5 \times 10^3$  이었다.

### I. 서 론

천이금속-준금속 비정질합금중 저자왜, 고투자율의 저손실재료에 관한 연구[1], [2]는 활발하나, 각종 센서뿐만 아니라 전·자기 부품소재로의 응용이 기대되는 고자왜 비정질합금의 개발에 관한 연구는 미약한 실정이다. 현재까지 연구 발표된 천이금속-준금속계 비정질합금의 포화자왜는 우수한 기계적성질에도 불구하고 50 ppm이하[3]로 고자왜재료로의 응용에 있어서 다소 부족함이 있다.

한편, 약 2000 ppm의 높은 자왜를 나타내는 (Tb, Sm)Fe<sub>2</sub> 화합물은 고주파에서 사용시 bulk형태에 의한 높은 와전류로 인하여 센서로의 응용에 어려움이 있다. 또한 Fe에 이방성이 큰 Pr, Ce의 첨가는 상온에서 고자왜가 기대됨에도 불구하고 (Pr, Ce)Fe<sub>2</sub> 화합물의 합성에 많은 어려움이 있는 것으로 보고되고 있다[4], [5]. 이와 같은 단점을 보완하기 위하여 최근 Fe-B 및 Fe-Zr계 비정질합금에 희토류원소 Tb, Sm을 첨가한 합금을 급속응고법을 이용하여 리본형으로 제조한 후 고자왜재료로서의 응용가능성을 조사한 연구결과가 보고되고 있다[6]. 본 연구에서는 고포화자왜 및 고포화자왜가 예상되는  $Fe_{86}B_{14}$  비정질합금을 선택하여 이방성이 큰 희토류원소 Pr을 Fe와 치환한  $Fe_{86-x}B_{14}Pr_x$  비정질합금을 제조하고, 조성 및 열처리온도에 따른 포화자왜 및 자기특성을 조사하였다.

### II. 실험방법

진공아크로를 이용하여 제조된  $Fe_{86-x}Pr_xB_{14}$  ( $x=2, 4, 6, 8$  at.%) 합금을 단롤 급속응고장치를 이용하여 급속응고하였다. 급속응고시 롤의 표면속도는 35 m/s로 일정하게 하였으며, 급속응고시료의 형상은 폭 약 1 mm, 두께 약 20  $\mu$ m의 균일한 리본이었다. 급속응고된 시료의 비정질상 형성여부는 X-선회절장치를 이용하여 조사하였으며, 포화자왜는 소각자왜회전법[7]을 이용하여 측정하였으며, 포화자왜는 진동시료형자력계(VSM, LDJ Model 9500)를 이용하여 측정하였다. 교류자기이력손실 및 교류투자율은 single strip 교류 자기이력곡선 측정장치를 이용하여 측정하였다. 측정시 최대유도자화,  $B_m$ 은 0.1 T, 주파수는 50 kHz였으며, 반자장을 제거하기 위하여 C-C type yoke로 폐자회로를 구성하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

급속응고된  $Fe_{86-x}B_{14}Pr_x$  합금의 X-선회절시험 결과로부터 전조성에서 비정질상이 형성되었음을 확인하였다. 그림 1은 급속응고상태에서의 비정질  $Fe_{86-x}B_{14}Pr_x$  합금의 포화자왜 및 포화자왜의 조성의존성을 나타낸 것이다.

그림 1에서와 같이 포화자왜는  $x=2$ 에서 30 ppm이나 Pr의 치환량이 증가할수록 증가하여  $x=8$ 에서 50 ppm의 값을 나타내었다. 한편, 포화자왜는  $x=2$ 에서 152.1 emu/g으로 Pr의 치환량이 증가할수록 직선적으로 감

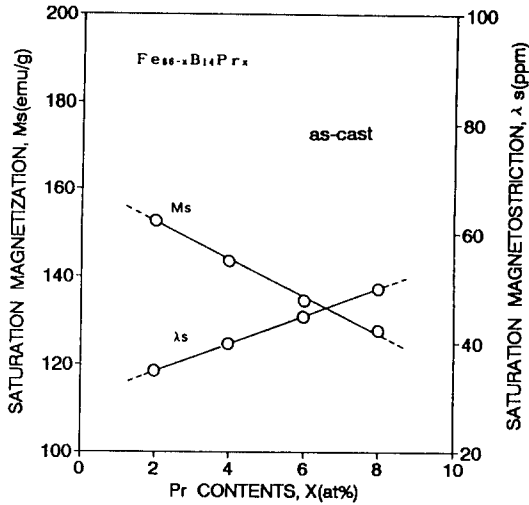


Fig. 1. Composition dependence of saturation magnetostriction and magnetization of amorphous  $Fe_{86-x}B_{14}Pr_x$  alloys.

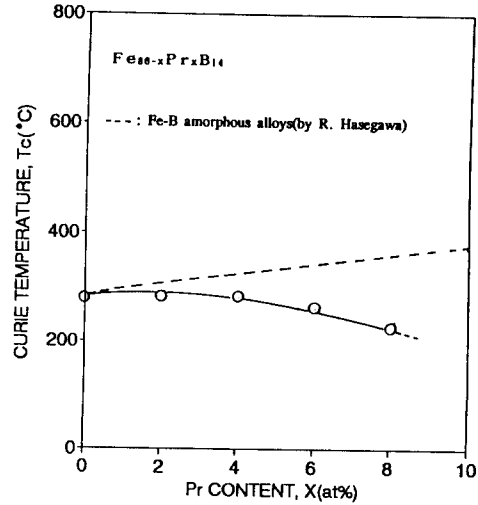


Fig. 2. Composition dependence of Curie temperature of amorphous  $Fe_{86-x}B_{14}Pr_x$  alloys.

소하여  $x = 8$ 에서 126.2 emu/g가 되었다. 일반적으로 고자왜 천이금속-준금속계 비정질합금의 포화자왜는 포화자화에 비례하는 경향을 나타내나, 그림 1의 결과는 포화자화가 감소함에도 포화자왜가 증가하는 경향을 나타낸다. 이와 같은 결과는 희토류원소인 Pr의 첨가영향에 의한 것으로 사료된다. Re-Fe-B (Re = 희토류원소) 비정질합금에서 자왜의 증가는 Fe-Fe의 교환작용에너지보다 Fe-Re교환작용에너지가 같거나 클 때 일어나기 시작한다[6]. 따라서 비정질  $Fe_{86-x}B_{14}Pr_x$  합금에서 Pr의 함유량이 증가할수록 Fe-Pr상호교환작용이 증가하여 자왜가 증가하는 것으로 고찰된다. 그림 2는 비정질  $Fe_{86-x}B_{14}Pr_x$  합금에서 Pr의 첨가가 Fe-Fe원자간의 작용에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 조사된 큐리온도의 Pr조성의존성을 나타낸 것이다. 그림 2에는 R. Hasegawa[8]에 의하여 보고된 Fe-B비정질합금에서 B의 함유량에 따른 큐리온도의 변화경향을 함께 나타내었다.

그림 2에서 Pr의 첨가에 의한 B/Fe의 증가로 인하여 큐리온도가 증가할 것으로 예상되었으나 오히려 감소하였다. 만일 원자반경이 큰 Pr의 증가가 Fe-Fe원자간의 거리에만 영향을 주고 Pr-Fe원자간의 작용이 무시된다면  $Fe_{86-x}B_{14}Pr_x$  비정질합금의 큐리온도는 Bethe-Slater 곡선으로부터 Fe-Fe원자간의 상호작용거리의 증가로 인하여 증가할 것으로 예상된다. 그러나 그림 2의 Pr증가에 따른 큐리온도 감소의 결과는 Pr이 증가할 수록 점진적으

로 Pr-Fe원자간의 교환상호작용이 증가함에 기인하는 것으로 사료된다. 이는 그림 1의 결과에서 Pr의 증가에 따른 자왜 증가의 이유와도 잘 일치함을 알 수 있다. 그림 3

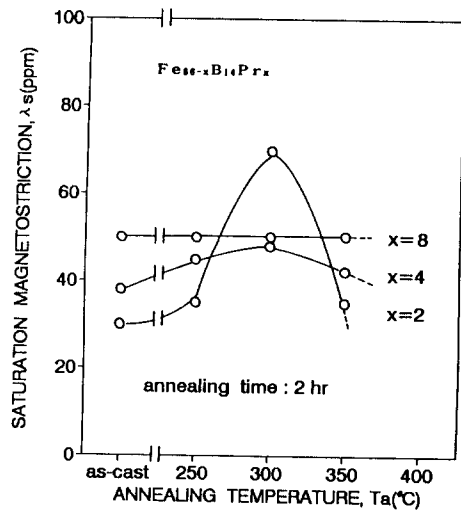


Fig. 3. Saturation magnetostriction of amorphous  $Fe_{86-x}B_{14}Pr_x$  alloys as a function of annealing temperature.

은 비정질  $Fe_{86-x}B_{14}Pr_x$  합금의 포화자왜에 대한 열처리 효과를 조사하기 위하여 250 °C, 300 °C, 350 °C에서 각각 2시간 열처리한 후 상온에서 측정된 결과이다.

그림 3에서  $x = 2$ 의 경우 N. Tsuya[3]에 의하여 보고된 Fe-B계 비정질합금의 열처리효과와 같은 경향으로, 열처리온도가 증가할 수록 증가하여 300 °C, 2시간 열처리조건에서 70 ppm으로 열처리전에 비하여 약 2.4배 증가한다. 이와같은 결과는 현재 천이금속-준금속계 비정질합금에서 포화자왜가 가장높은 것으로 보고되고 있는 비정질 Fe<sub>88</sub>B<sub>12</sub>합금[3]의 약 50 ppm에 비하여 약 20 ppm 증가한 값이다. 그러나 Pr의 치환량이 증가할 수록 열처리효과는 감소되며,  $x = 6, 8$ 에서는 열처리효과가 나타나지 않는다. 이와같이 Pr의 함유량이 증가할 수록 350 °C이하의 열처리온도에서 열처리효과가 나타나지 않는 것은 결정화온도의 증가에 의하여 저온에서 비교적 안정하기 때문으로 사료된다. 즉, 희토류철계 비정질합금의 결정화과정은 희토류원소의 장범위확산(long range diffusion)이 요구되는 기초결정화(primary crystallization)가 일어나고 이로 인한 높은 활성화에너지는 결정화온도를 증가시키기 때문으로 사료된다. 그림 4는 300 °C에서 비정질 Fe<sub>86x</sub>B<sub>14</sub>Pr<sub>x</sub>합금의 열처리 시간에 따른 자왜의 변화를 조사한 결과이다.

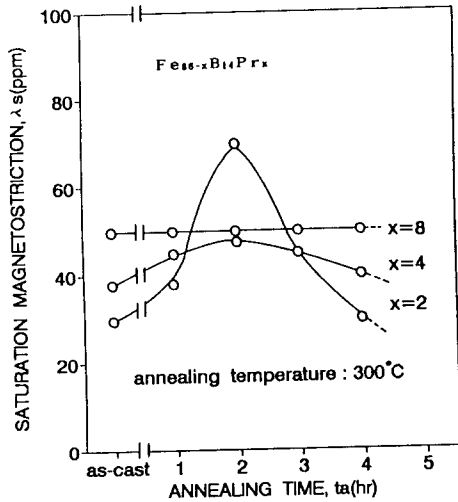


Fig. 4. Saturation magnetostriction of amorphous Fe<sub>84</sub>B<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub> alloys as a function of annealing time.

그림 4에서 비정질 Fe<sub>84</sub>B<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>합금의 자왜는 열처리 시간이 증가할 수록 증가하여 2시간에서 최고를 나타낸 후 감소한다. 300 °C, 3시간 열처리조건에서 자왜가 감소하는 이유는 X-선회절시험 결과 α-Fe 결정들의 출현에 기인하는 것으로 사료된다. 그림 5는 비정질 Fe<sub>84</sub>B<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>합금의 교류자기이력손실 및 교류투자율( $f = 50$  kHz,

$B_m = 0.1$  T)의 열처리온도 의존성을 조사한 결과이다.

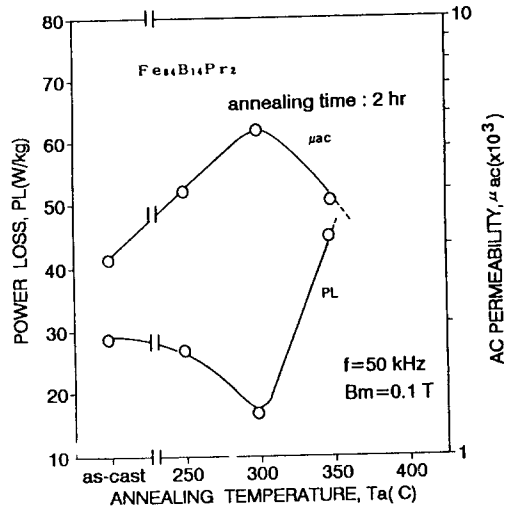


Fig. 5. Change in ac power loss and permeability of amorphous Fe<sub>84</sub>B<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub> alloys as a function of annealing temperature.

그림 5에서 비정질 Fe<sub>84</sub>B<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>합금의 교류자기이력손실 및 교류투자율은 열처리온도가 증가할 수록 개선되어 300 °C에서 가장 우수하다. 이와 같은 결과는 그림 5의 최적 열처리조건에서 내부응력소멸에 의한 구조완화(structure relaxation)현상이 일어나기 때문으로 사료된다. 그러나 350 °C, 2시간 열처리조건에서 자기특성이 열화되는 이유는 결정형성에 기인하는 것으로 사료되며, 그림 3의 350 °C, 2시간 열처리 조건에서 자왜가 감소하는 이유의 설명이 가능하다.

#### IV. 결 론

고포화자왜 비정질합금을 제조하기 위하여 Fe<sub>86</sub>B<sub>14</sub>비정질합금에 희토류원소 Pr를 치환한 비정질 Fe<sub>86-x</sub>B<sub>14</sub>Pr<sub>x</sub>합금의 자왜특성을 조사하였다. 금속응고 상태의 비정질 Fe<sub>86-x</sub>B<sub>14</sub>Pr<sub>x</sub>합금의 포화자왜는 30~50 ppm으로 Pr의 함유량이 증가할 수록 증가하나 포화자왜는 152.1 ~ 126.2 emu/g으로 Pr의 함유량이 증가할 수록 감소한다. 한편, 비정질 Fe<sub>86-x</sub>B<sub>14</sub>Pr<sub>x</sub>합금을 350 °C이하에서 열처리할 경우 비정질 Fe<sub>86</sub>B<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>합금에서 300 °C에서 2시간 열처리시 70 ppm으로 증가하며, 이때  $f = 50$  kHz,  $B_m = 0.1$  T에서 측정된 교류자기이력손실 및 교류투자율은 각각 15 W/kg 및  $5.5 \times 10^3$  이었다. 그러나

Pr이 증가된 x=6, 8에서는 열처리 효과가 나타나지 않는다.

### 참 고 문 헌

- [ 1 ] K. S. Tan and A. Datta, IEEE Trans. on Magn., **Mag-21**, 1921(1985).  
 [ 2 ] H. R. Hilzinger, IEEE Trans. on Magn., **Mag-21**, 2020(1985).  
 [ 3 ] N. Tsuya, K. I. Arai and T. Ohsaka, IEEE Trans. on Magn., **Mag-14**, 946(1978).  
 [ 4 ] J. F. Cannon, Material Research Bulletin, **7**, 5(1972).  
 [ 5 ] T. Mori and T. Uchida, IEEE Trans. on Magn., **Mag-23**, 3165(1992).  
 [ 6 ] R. D. Greenough, T. J. Gregory, S. J. Clegg and J. H. Purdy, J. Appl. Phys., **70**, 6534 (1991).  
 [ 7 ] K. Narita, J. Yamasaki, and H. Fukunaga, IEEE Trans. on Magn., **Mag-16**, 435(1980).  
 [ 8 ] R. Hasegawa and Ranjan Ray, J. Appl. Phys., **49**, 4174(1978).

## The Effect of Pr Additive on Magnetostriction of Amorphous Fe-B Alloy

Y. S. Cho, Y. B. Kim, and C. S. Kim  
*Korea Research Institute of Standards and Science*  
*P. O. Box 3, Tuedok Science Town, Taejon 305-606*

T. K. Kim  
*Department of Metallurgical Engineering,*  
*Chungnam National University, Taejon 302-764*

(Received 30 April 1994, in final form 9 June 1994)

In order to investigate the effect of Pr additive on the magnetostriction of amorphous Fe-B alloys, amorphous  $Fe_{86-x}B_{14}Pr_x$  ( $2 \leq x \leq 8$  at.%) alloys were prepared by a rapid solidification process. As the Pr content increased in the as-prepared amorphous  $Fe_{84}B_{14}Pr_2$  alloy annealed at 300 °C for 2 hr increased to 70 ppm. Ac power loss and permeability ( $f= 50$  kHz,  $B_m = 0.1$  T) of the annealed amorphous  $Fe_{84}B_{14}Pr_2$  alloy were 15 W/kg and  $5.5 \times 10^3$  respectively.