

Fe_{76-x}Cu₁Mo_xSi₁₄B₉(x=2, 3) 초미세 결정합금의 자기적 특성

피우갑 · 노태환 · 김희중 · 강일구

한국과학기술연구원 금속부, 서울 성북구 하월곡동 39-1

(1991년 4월 4일 받음)

Fe_{76-x}Cu₁Mo_xSi₁₄B₉(x=2, 3) 비정질합금의 열처리에 따른 자기적특성과 미세구조의 변화에 대해 조사하였다. 이들 합금을 500°C에서 1시간 열처리한 경우, 결정화에 의해 약 20nm의 입경을 갖는 α-Fe의 초미세결정립 조직으로 변태하였으며, 이때 얻어진 합금의 실효투자율은 8~9×10⁴ 보자력은 3~4A/m 정도이었다. 초미세결정합금의 연자기특성을 크게 좌우하는 요소중의 하나가 입경의 크기이며, 우수한 자성특성을 얻기 위해서는 결정립의 미세화가 요구되는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 Fe-Cu-Mo-Si-B계 합금의 경우보다 우수한 연자기특성을 얻기 위하여 2단 열처리를 행하였다. 즉, 400°C에서 1~3시간 저온 열처리 후 500°C에서 1시간 고온열처리를 하면 입경이 10nm 이하로 감소하였으며, 이때 얻어진 합금의 실효투자율은 1.2~1.7×10⁴이고 보자력은 ~2A/m이었다. 이와 같은 연자기특성의 향상은 α-Fe(Si) 결정립의 미세화에 따른 평균결정자기이방성 <K>의 감소에 기인하는 것으로 믿어진다.

I. 서 론

최근 Co계 비정질합금에 비견되는 연자기특성을 나타내는 Fe계 초미세결정 연자성합금에 관한 연구가 Yoshizawa 등에 의해 보고된 바 있다[1,2]. 이들 Fe계 초미세결정립 합금은 액체급냉법에 의해 제조된 비정질합금을 결정화온도 이상에서 열처리하여 극히 미세한 결정립구조를 갖게 한 것으로 종래의 대표적 연자성 비정질 합금인 영자왜 Co계 합금에 비하여 고포화자속밀도를 나타내며 동시에 고투자율이 얻어지는 것으로 알려져 있다. 또한 비정질합금은 근본적으로 액체(또는 기체) 상태의 금속을 급냉시켜 고온배열이 동결된 원자배열 구조를 가지므로 열적 불안정성이 크나, Fe계 초미세결정립 합금은 결정상태이므로 이러한 단점이 극복되는 특징이 있다. 이상과 같은 고포화자속밀도, 고투자율, 열적안정성 등의 장점으로 인해 비정질합금의 대체 재료로서 고주파 자심재료, 자기차폐재료, 자기센서 등의 다방면에 걸쳐 그 응용이 크게 기대되고 있다[3,4].

Yoshizawa 등이 Fe계 비정질합금에 Cu와 Nb을 복합 첨가한 Fe-Cu-Si-B 합금을 결정화시켜 얻은 초미세결정립 연자성합금의 형성원인은 결정화시 Cu에 의해 α-Fe 결정립의 핵생성이 촉진되고, Nb에 의해 비정질기지가 안정화되어 일단 형성된 α-Fe상의 성장이 억제되었기 때문인 것으로 추정하였다[1,2]. 이와 함께 Cu와 Nb의 복합

첨가가 이 합금의 결정화과정에서 α-Fe 단상의 존재온도 영역을 확대시켜 우수한 연자성특성을 얻는 조건을 제공하고 있음도 밝혀져있다[5].

한편, 초미세결정 연자성합금의 자기적특성에 대한 Herzer[6]의 고찰에 의하면, 강자성 결합거리보다 결정립이 작을 경우 각 결정립의 자기이방성이 평균화되어 평균자기이방성 정수가 극소화해가며 10 nm 정도가 되면 0에 가까워 지는 것으로 평가하였다. 이와 같이 Fe계 초미세결정립 합금에 있어서는 α-Fe 결정립의 생성 및 성장경동과 최종적으로 형성된 결정립 크기가 연자기특성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[2,5,6]. 본연구에서는 Nb과 유사한 비정질합금 구조안정화 효과를 가지는 Mo를 Nb대신 첨가하여 자기적 특성 및 미세구조를 조사하고, 열처리방법에 따른 조직의 변화를 검토하여, 우수한 연자성특성을 나타내는 Fe-Cu-Mo-Si-B계 초미세결정합금의 형성 가능성에 대해 조사하였다.

II. 실험방법

Fe_{76-x}Cu₁Mo_xSi₁₄B₉(x=2, 3) 조성의 모합금을 1회 장입량이 20g이 되도록 첨가원소의 비율대로 평량하여 진공 봉입한 후 고주파 유도가열에 의해 제조하였다. 이들 합금을 단롤형 액체급냉장치를 사용하여 대기중에서 용해 후 선속도 약 50 m/sec로 회전하고 있는 동롤상에 분사

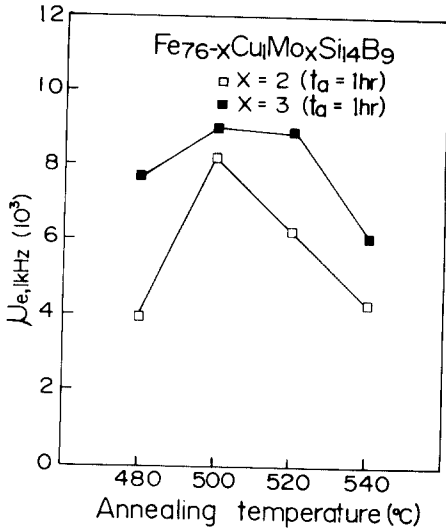


Fig. 1. Magnetic permeability as a function of annealing temperature for Fe_{76-x}Cu₁Mo_xSi₁₄B₉ (x=2,3) alloys annealed for 1 hr.

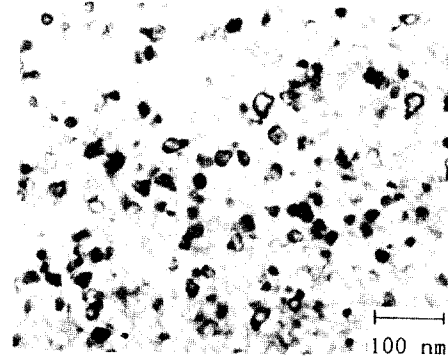


Fig. 2. Microstructure of Fe₇₃Cu₁Mo₂Si₁₄B₉ alloy annealed at 500°C for 1 hr.

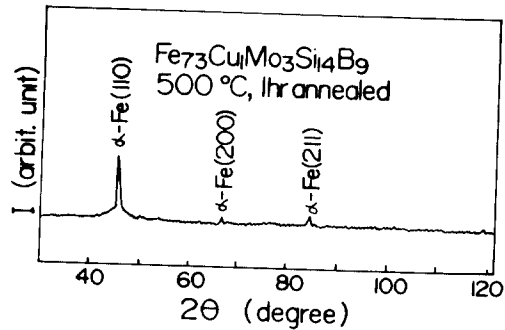


Fig. 3. X-ray diffraction pattern for Fe₇₃Cu₁Mo₃Si₁₄B₉ alloy annealed at 500°C for 1 hr.

시켜 폭 1mm, 두께 약 20 μm의 리본형태로 제조하였고, X-선 회절법으로 비정질상임을 확인하였다. 제조된 리본은 외경 약 21mm의 알루미늄보빈에 감은후 두종류의 열처리를 하였는데, Ar 분위기에서 480~540°C의 온도범위에서 1시간 아닐링한 단순열처리와, 일단 400°C에서 1~3시간 저온열처리후 500°C에서 1시간 고온열처리를 하는 2단열처리를 하였다. 열처리후 임피던스 분석기(Hewlett Packard MODEL 4192A)로 실효투자율(μ_e)을 1kHz, 0.4 A/m의 조건에서 측정하였으며, 직류 자기이력측정기(Toei MODEL TRF-5AHI)를 사용하여 B₈₀₀(800 A/m에서의 자속밀도)과 보자력(H_c)을 구하였다. 또한 전기용량법을 이용하여 최대 자계 640 kA/m에서 포화자왜(λ_s)를 측정하였다. 열처리후 시료의 결정구조의 변화는 CuK_α 특성선을 이용하는 X-선 회절장치(Rigaku Denki, RU-200B)를 사용하여 조사하였고, 기지조직의 변화를 투과전자현미경(JEOL, JEM-200CX)으로 관찰하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. Fe_{76-x}Cu₁Mo_xSi₁₄B₉(x=2, 3) 합금의 자기적 특성

그림 1은 Fe₇₄Cu₁Mo₂Si₁₄B₉ 및 Fe₇₃Cu₁Mo₃Si₁₄B₉ 비정질합금을 480~540°C의 온도범위에서 1시간동안 열처리했을때 얻어지는 μ_e의 변화를 나타낸 것이다. 양 합금

모두 최대의 투자율을 나타내는 열처리 온도는 500°C이었으며, 그 이상의 온도에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이때 전반적으로 Mo=3 at. % 함유된 합금이 Mo=2 at. %의 합금보다 약간 높은 투자율을 나타내었다. 그림 2 및 그림 3은 Mo=3 at. % 합금을 500°C, 1시간 열처리했을때 얻어지는 미세조직 및 X-선 회절패턴을 나타내고 있는바, 약 20 nm 정도의 직경을 가지는 극히 미세한 결정립으로 이루어진 조직이며, 이 조직은 비정질상으로부터 결정화과정을 거쳐 석출한 α-Fe상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. Fe계 초미세결정 합금의 경우 Fe-B 화합물이 형성되면 연자기특성의 열화가 일어나는 것으로 알려져있다[5,7]. 따라서 그림1에서 나타난 바와 같은 투자율의 증가는 α-Fe상의 석출만이 일어나는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 한편 이와 같은 조직상태는 이미 보고된 Fe-Cu-Nb-Si-B[2]의 경우와 비교해 볼 때, 결정상으로서 α-Fe 상만 존재하는 점은 동일하나 결정립의 크기가 거의 2배에 달하는 차이를 나타내었다.

표 I은 μ_e 및 결정립크기 이외에 이 두 합금의 B₈₀₀,

Table I. Magnetic properties for $Fe_{76-x}Cu_1Mo_xSi_{14}B_9$ ($x=2, 3$) alloys annealed at optimum temperature(500°C) for 1 hr.

Composition	B_{800} (T)	H_c (A/m)	μ_c	λ_s	Average grain size(nm)
x=2	1.26	4.0(0.05 0e)	8,000	6.3×10^{-6}	—
x=3	1.20	3.2(0.04 0e)	9,000	6.5×10^{-6}	~20

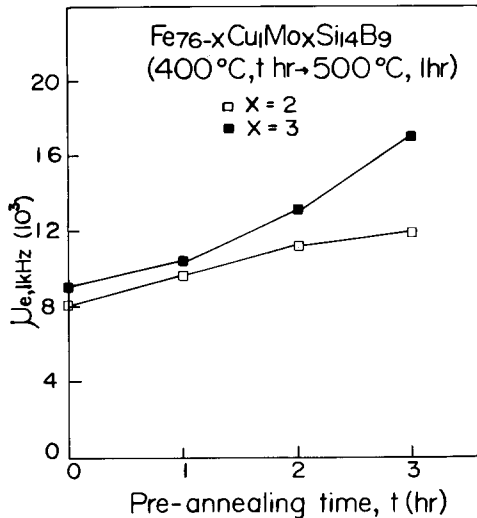


Fig. 4. Magnetic permeability as a function of pre-annealing time for $Fe_{76-x}Cu_1Mo_xSi_{14}B_9$ ($x=2, 3$) alloys subjected to two-step annealing(400°C, t hr →500°C, 1 hr).

보자력(H_c), 포화자화(λ_s)를 측정하여 정리하였다. 이 표에서 보는 바와 같이 Mo첨가 합금은 B_{800} 이 1.2T 이상의 큰 자속밀도 및 3~4 A/m 전후의 낮은 보자력을 갖는 우수한 연자성체이기는 하나, Fe-Cu-Nb-Si-B계에 비해서는 상당히 큰 보자력 및 낮은 투자율을 보이고 있다. 이와 같은 특성을 나타내는데는 Nb첨가 합금의 λ_s 가 거의 0인데[1,2]비해 Mo첨가 합금은 약 6.5×10^{-6} 정도로 상당히 크고, 또 결정립이 조대한 것이 큰 원인으로 생각된다.

Herzer [8]는 Fe계 초미세결정 합금의 우수한 연자성은 결정립의 극미세화에 크게 의존함을 보고한 바 있다. 즉 결정립 크기가 강자성 교환거리($L_{ex} = (A/K)^{1/2} \approx 35nm$)보다 더 작아질 경우, 결정자기이방성은 평균화에 의해 다음과 같은 관계식에 따라 감소해 간다고 하였다.

$$\langle K \rangle \approx D^3 K_1^4 / A^3$$

(여기서 $\langle K \rangle$ 는 평균결정자기이방성, D 는 결정립의 직

경, K_1 는 제1결정자기이방성상수, 그리고 A 는 교환상수이다.) 그런데, 일반적으로 180° 자구구조에서 회전자화 및 자벽이동 모드에 의해 얻어지는 초투자율은 각각 $\mu_i \propto I_s^2 / \mu_0 K$ [9] 및 $\mu_i \propto I_s / \sqrt{K}$ [10](여기서 I_s 는 포화자화, K 는 자기이방성상수의 일반형이다.)으로 나타낸다. 따라서 초미세결정립 구조에 있어서 결정립의 감소는 위식에 관계에 따라 $\langle K \rangle$ 의 감소를 가져오며, 이에 따라 투자율을 증가시키게 됨을 알 수 있다. 또, Herzer는 H_c 와 $1/\mu_c$ 이 대체적으로 D^6 과 비례관계에 있음을 실험적으로 밝힌바 있다.[8]

이상에서 설명한 바에 따라 Mo첨가 합금의 투자율이 Nb첨가 합금보다 낮음은 그의 조대한 결정립에 의존하는 바가 클 것으로 믿어지는 바, 열처리방법의 변화에 따른 결정립 크기의 조절 및 이에 따른 연자성특성의 변화양상을 조사하였다.

2. $Fe_{76-x}Cu_1Mo_xSi_{14}B_9$ ($x=2, 3$) 합금의 2단열처리 효과

앞에서 언급한바와 같이, 적정열처리된 Fe-Cu-Mo-Si-B 합금의 결정립 직경은 약 20 nm 정도로서 Fe-Cu-Nb-Si-B 합금의 약 10nm [2]에 비해 상당히 크다. 이는 Mo가 Nb에 비해 비정질 안정화효과가 낮음으로서 α -Fe 결정상의 성장을 억제시키는 작용이 작기 때문인 것으로 생각된다.

일반적으로 금속의 고상 상변태에 있어서 핵생성속도와 핵성장속도의 극대가 얻어지는 온도영역이 다른바, 전자는 후자보다도 낮은 온도범위에 존재한다[11]. 따라서 단순 결정화 열처리에 의해 얻어지는 조대한 결정립을 보다 미세화시키기 위해, 핵생성이 가능한 저온에서의 장시간 열처리를 통해 다수의 핵생성을 유발시키고 이를 고온에서 열처리하여 결정화를 완성시키는 2단열처리를 수행하여 Fe-Cu-Mo-Si-B 합금의 결정립 미세화를 시도하였다.

그림 4는 조직관찰에 앞서 400°C에서 0~3시간 저온열처리를 한 다음 500°C에서 1시간 열처리를 한 $Fe_{74}Cu_1Mo_2Si_{14}B_9$ 및 $Fe_{73}Cu_1Mo_3Si_{14}B_9$ 합금의 μ_c 변화

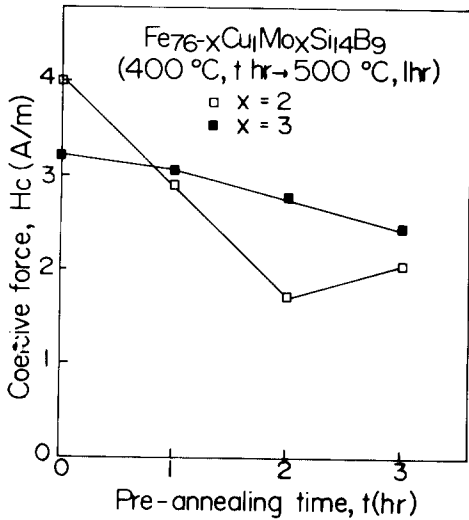


Fig. 5. D.C. coercive force (H_c) as a function of pre-annealing time for $Fe_{76-x}Cu_1Mo_xSi_{14}B_9$ ($x=2,3$) alloys subjected to two-step annealing ($400^\circ C, t \text{ hr} \rightarrow 500^\circ C, 1 \text{ hr}$).

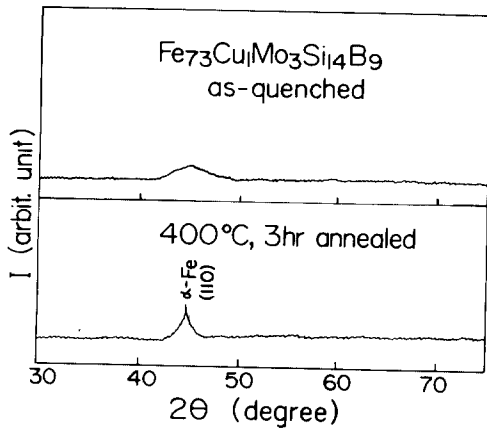


Fig. 6. X-ray diffraction pattern for $Fe_{73}Cu_1Mo_3Si_{14}B_9$ alloy in as-quenched and pre-annealed ($400^\circ C, 3 \text{ hr}$) state, respectively.

를 나타낸 것이다. 저온열처리 시간이 증가함에 따라 두 합금 모두 투자율이 증가하였으며, 특히 후자의 경우 3시간 열처리지 μ_r 가 크게 증가하여, 단순열처리시의 약 2배에 해당하는 1.7×10^4 을 나타내었다.

그림 5는 2단열처리시의 보자력의 변화를 나타내고 있는데, 양 합금 모두 현저한 감소효과가 관찰되었으며 $Fe_{71}Cu_1Mo_2Si_{14}B_9$ 합금의 경우 최저 약 1.6 A/m(20 mOe)에 달하였다.

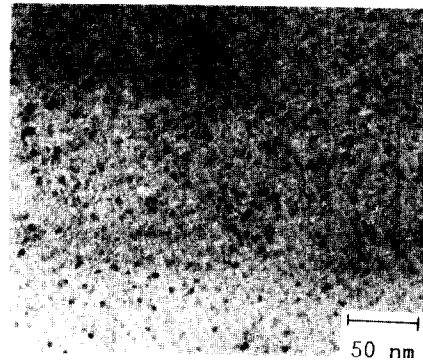


Fig. 7. Microstructure of $Fe_{73}Cu_1Mo_3Si_{14}B_9$ alloy subjected to two-step annealing ($400^\circ C, 3 \text{ hr} \rightarrow 500^\circ C, 1 \text{ hr}$).

이상과 같은 연자성특성의 변화에 대응하는 조직의 변화를 검토하기 위해 먼저 $400^\circ C$ 에서 3시간 저온열처리한 $Fe_{71}Cu_1Mo_3Si_{14}B_9$ 합금의 X-선 회절분석을 하였으며 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 급냉상태에서 전형적인 비정질을 나타내는 피크로부터 열처리에 의해 α -Fe상의 (110)면의 회절피크가 성장하고 있음이 관찰되었으며, 이는 α -Fe상의 핵생성이 진행되고 있음에 기인하는 것으로 추정된다.

그림 7은 이와같이 저온열처리한 합금을 다시 $500^\circ C$ 에서 1시간 고온 결정화 처리한 경우의 조직사진이다. 즉 결정립은 단순열처리한 합금(그림 2 보다 현저히 미세화하여 그 직경이 대략 5nm 전후임을 알 수 있으며, 2단 열처리가 결정립 미세화에 대단히 유효함을 밝혀주고 있다. 한편, 연자기특성에 영향을 주는 중요한 인자로서 자왜의 크기가 있는바 2단열처리에 따른 포화자왜의 크기변화를 조사한 결과, $Mo=2 \text{ at. \%}$ 합금의 경우는 6.3×10^{-6} 에서 6.1×10^{-6} 로, $Mo=3 \text{ at. \%}$ 합금의 경우는 6.9×10^{-6} 에서 6.5×10^{-6} 로 변화하여, 그 변화량은 대단히 작은 것으로 나타났다. 따라서 그림 5 및 그림 6에서 얻어지는 투자율의 증가 및 보자력의 감소는 결정미세화 및 이에 따른 평균결정자기이방성의 감소에 주로 기인하는 것으로 믿어진다.

IV. 결론

1. $Fe_{76-x}Cu_1Mo_xSi_{14}B_9$ ($x=2,3$) 비정질합금을 $500^\circ C$ 에서 1시간 열처리하여, α -Fe상으로 결정화시킨 결과, 비정질에 비해서 현저한 투자율의 증가 및 보자력의 감소를 가져왔으며, 이때의 최저열처리에 의한 실효투자율은 9×10^3 , B_{800} 은 1.2T, 보자력은 3.2 A/m 이었으며

포화자율은 6.5×10^{-6} 이었고, 결정립의 직경은 약 20 nm 이었다.

2. $Fe_{73}Cu_1Mo_3Si_{14}B_9$ 합금의 연자기특성을 향상시키기 위해 2단열처리($400^\circ C$, 3hr \rightarrow $500^\circ C$, 1hr)를 한 결과 실효투자율이 1.7×10^4 , B_{800} 은 1.25T, 보자력은 약 2.4 A/m 였으며 결정립의 직경은 약 5 nm 이었다.

3. Fe-Cu-Mo-Si-B계 초미세결정합금의 2단열처리에 의한 연자성특성의 향상은 결정화온도 이하에서의 저온 열처리에 의한 핵생성의 증가 및 이에 따른 결정립 미세화에 기인하는 것으로 믿어진다.

참 고 문 헌

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., **64**(10), 6044(1988).
- [2] 吉澤克仁, 山内清隆, 日本金屬學會誌, **53**, 241 (1989).
- [3] Y. Yoshizawa, S.Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., **64**(10), 6047(1988).
- [4] 吉澤克仁, 小熊繁, 平木明敏, 山内清隆, 日立金屬技報, **5**, 13(1989).
- [5] T.H.Noh, M.B.Lee, H.J.Kim and I.K.Kang, J. Appl. Phys., **67**(9), 5568(1990).
- [6] G. Herzer, IEEE Trans. Magn., **MAG-25**, No.5, 3327(1989).
- [7] N. Kataoka, A.Inoue, T.Masumoto, Y.Yoshizawa and K.Yamauchi, 日本金屬學會講演概要, (1988.4) pp.96.
- [8] G. Herzer, IEEE Trans. Magn., **MAG-26**, No.5, 1397(1990).
- [9] 近角聰信, 強磁性體の物理(下)-磁氣特性と應用-, 裳華房, 東京, (1984) pp. 252.
- [10] 近角聰信, 強磁性體の物理(下)-磁氣特性と應用-, 裳華房, 東京, (1984) pp. 245.
- [11] C.R. Barrett et al., The Principle of Engineering Materials, Prentice-Hall, New Jersey, (1973) pp. 166.

Magnetic Properties of Nanocrystalline $Fe_{76-x}Cu_1Mo_xSi_{14}B_9$ ($x=2,3$) Alloys

W.K.Pi, T.H.Noh, H.J.Kim and I.K.Kang

Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

(Received 4 April 1991)

The effect of annealing on the magnetic properties and the microstructures of the amorphous $Fe_{76-x}Cu_1Mo_xSi_{14}B_9$ ($x=2, 3$) alloys were investigated. When annealed at $500^\circ C$ for 1hr, $8\sim 9 \times 10^3$ of the effective permeability and $3\sim 4$ A/m of the coercive force were achieved upon crystallization to α -Fe phase. And the average diameter of the α -Fe grains was about 20 nm. For the nanocrystalline ferromagnets, the fine grain size is the important requirement to obtain a good soft magnetic property. In this work, in order to get the finer grain size of α -Fe phase, two-step annealing treatment was given. That is, following the low-temperature annealing at $400^\circ C$ for 1~3hr, the high-temperature annealing at $500^\circ C$ for 1hr was carried out. As the low-temperature annealing time increased, the effective permeability increased to $1.2\sim 1.7 \times 10^4$ and the coercive force decreased to about 2 A/m. And the grain size was observed to be smaller than 10nm. The increased permeability and the decreased coercive force were attributed to the reduced average crystalline anisotropy by the refinement of α -Fe(Si) grains.