

Co₆₇Fe_{4.5}Ni_{1.5}Nb₂Si₁₀B₁₅ 비정질합금의 자성에 미치는 2단 어닐링의 효과

김희중 · 김광윤 · 강일구

한국과학기술연구원 자성합금연구실

이명복

태양금속공업 주식회사 신소재사업본부

이중현

전북대학교 공과대학 금속공학과

(1992년 4월 21일 받음)

Co₆₇Fe_{4.5}Ni_{1.5}Nb₂Si₁₀B₁₅ 비정질합금리본에서 2단 어닐링이 자기특성에 미치는 영향을 조사 하였다. 고온인 480 °C 이상에서 20분간 1단 어닐링한 리본을 저온인 310 °C에서 2시간 동안 2단으로 진공어닐링한 결과 보자력과 각형비는 1단 어닐링한 경우와 거의 비슷한 값들을 나타내었으나, 직류 및 교류투자율은 1단 어닐링에 비해 현저히 높아졌다. 2단 어닐링시 직류 및 1 kHz에서의 교류투자율의 최대치는 각각 약 290,000과 41,000으로서 1단 어닐링에 비해 30% 이상 증가하였다. 어닐링온도에 따른 자성의 변화는 3단계로 나누어 내부응력, 자구크기, cluster 및 결정상의 변화를 주요 요인으로 하여 고찰하였다.

I. 서 론

고투자율을 보유한 Co-Fe-Si-B계 비정질합금 리본은 최근 50 kHz 이상의 고주파에서 작동하는 스위칭전원용의 자기증폭기, 노이즈필터, 초코코일을 비롯하여 자기차폐재, 각종 센서들에 그 응용이 급속히 확대되고 있다. 특히 스위칭전원용에는 고주파에서의 높은 투자율 뿐만 아니라 스위칭변화 효율의 향상을 위해 철손이 작고 각형성이 높을 것이 중요한 요구 조건이 되고 있다[1].

필자들은 Co_{70.5}Fe_{4.5}Si₁₀B₁₅의 조성에서 Co 대신 1.5% Ni 및 2% Nb를 복합적으로 치환하고 액체급냉방법에 의해 제조한 비정질리본을 큐리온도 이상에서 어닐링하면 직류투자율 및 고주파에서의 투자율, 보자력 등의 연자성이 향상되어 스위칭전원용 자성체로서 응용 가능성이 기대된다는 연구결과를 제시한 바 있다[2]. 또한 이 연구 결과 중 최대의 직류투자율과 교류투자율을 보이

는 어닐링 온도범위가 다르게 나타나는 현상에 착안하여 어닐링에 의해 자성이 변화하는 온도영역을 종래의 연구 결과들이 제시하고 있는 2단계에 보다 세분하여 3단계로 구분하고 각 단계에서의 자성 변화를 고찰한 바가 있다. 그러나 이 연구에서 얻어진 자기적성질은 1 kHz에서의 유효투자율이 최대 26,000정도로 그다지 높지 않아 이 교류투자율을 높일 필요성이 대두되었다.

비정질합금의 투자율을 높일 수 있는 방안의 하나가 어닐링온도를 달리하여 2단으로 어닐링하는 방법이며, 이 방법은 초미세결정립을 가진 연자성합금의 경우에도 매우 효과적이라던 것이 보고된 바 있다[3].

본 연구는 위의 Co-Fe-Ni-Nb-Si-B 비정질합금을 대상으로 2단 어닐링처리가 직류 및 교류에서의 자성에 미치는 영향을 조사하여 자성 향상의 가능성을 찾고, 어닐링조건과 자성의 변화 거동 사이의 관계를 체계적으로 고찰해 보고자 시도하였다.

II. 실험방법

본 연구에 사용된 비정질합금 리본은 대기중에서 일반적인 단롤장치에 의해 제조되었으며, 제조된 리본은 약 4 mm의 폭과 약 20 μm 의 두께를 나타내었다. 리본의 구조는 X-선 회절시험 결과 비정질상임이 확인되었다.

어닐링에 사용된 열처리로는 무유도권선(non-induction winding) 방법으로 열선을 감은 장치이었다. 리본은 2가지 어닐링을 사용하여 열처리되었으며, 첫번째 방법은 외경이 21mm의 알루미늄보빈에 감은 후 480-560 $^{\circ}\text{C}$ 사이의 높은 온도에서 5×10^{-3} torr의 진공분위기로 20분 동안 1단 어닐링을 하는 방법이고, 두번째 방법은 1단 어닐링된 시편을 큐리(Curie)온도보다 약간 높은 310 $^{\circ}\text{C}$ 의 상대적으로 낮은 온도에서 2시간 동안 진공하에서 2단으로 어닐링을 하는 방법이었다.

직류에서의 자기특성은 DC recording fluxmeter를 사용하여 측정하였고, 교류에서의 보자력과 각형비는 AC hysteresis loop tracer, 유효투자율(effective permeability)은 impedance analyser로서 측정하였다. 큐리온도와 결정화온도는 각각 시료진동형자속계(VSM) 및 시차열분석기(DTA)로서 측정되었다.

III. 실험결과

표 I 에는 단롤법으로 급냉시켜 제조한 폭 4 mm, 두께 약 20 μm 의 $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Nb}_2\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 조성의 비정질합금 리본에 대한 급냉상태의 자기적 특성을 나타내었다. 10 Oe에서의 유도자화 B_{10} 은 6.43 kG, 각형비 B_i/B_{10} 은 0.5, 보자력 H_c 는 0.016 Oe, 최대투자율은 143,500 비저항 ρ 는 132 $\mu\Omega\text{cm}$ 이었으며, 결정화온도 T_x 와 큐리온도 T_c 는 각각 563 $^{\circ}\text{C}$ 및 277 $^{\circ}\text{C}$ 이었다. 이 조성의 비정질합금은 T_c 보다 T_c 가 약 290 $^{\circ}\text{C}$ 높으므로 T_c-T_x 사이에서 열처리하는 일반적인 어닐링방법에 의해 투자율, 보자력, 철손 등의 연자기특성을 개선시킬 수 있다는 것을 알 수 있다 [2].

Table I. Magnetic properties of as-quenched $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Nb}_2\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ amorphous alloy.

B_{10} (kG)	B_i/B_{10} (%)	H_c (Oe)	μ_{max} at DC	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	T_x ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)
6.43	0.5	0.016	143,500	132	563	277

그림 1에는 T_c-T_x 사이의 온도인 480-550 $^{\circ}\text{C}$ 범위의

각 온도에서 20분간 5×10^{-3} torr의 진공하에서 어닐링한 1단 어닐링시의 직류초투자율(μ_i) 및 1 kHz에서의 유효투자율(μ_{eff})의 측정결과와 1단 어닐링한 시편들을 모두 동일한 310 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 진공중에서 2단 어닐링한 경우의 측정결과들을 1단 어닐링시의 어닐링온도에 대해 나타내었다. 1단 어닐링시에는 어닐링온도의 증가와 함께 초투자율은 510 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 210,000으로 최대치를 나타낸 후 감소하는 경향을 보이고 있으나, 유효투자율은 540 $^{\circ}\text{C}$ 까지 증가하여 약 29,000의 최대치를 나타낸 후 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이 직류초투자율과 유효투자율의 최대치를 나타내는 어닐링온도가 다른 원인에 관해서 어닐링온도에 따라 510 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 가역적 구조완화단계, 510-540 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서는 cluster가 생성되는 비가역적 구조완화단계, 540 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 결정화가 일어나는 단계로 구분하여 고찰할 바 있다[2].

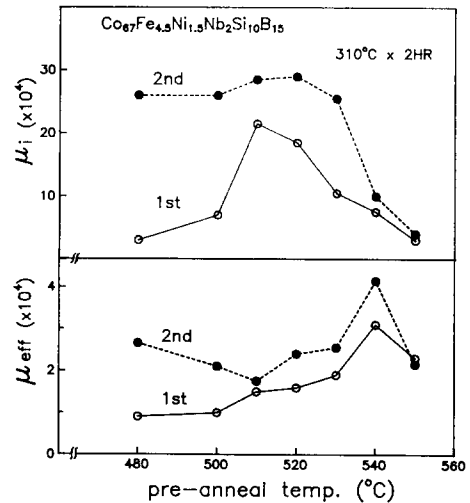


Fig. 1. Change of the effective permeability at 1 kHz (μ_{eff}) and the initial permeability at d.c. (μ_i) after the 1-step annealing and 2-step annealing as a function of the pre-anneal temperature.

2단 어닐링한 경우 초투자율은 모든 시편들에서 1단 어닐링시보다 높게 나타나며, 520 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1차 어닐링후 2단 어닐링된 조건에서 약 290,000으로 최대치를 나타낸 후 급격히 감소하고 있다. 유효투자율은 역시 2단 어닐링한 경우에 1단 어닐링시보다 전체적으로 높게 나타나며, 1차 어닐링온도의 증가에 따라 2단 어닐링시의 유효투자율은 480-510 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 감소 추세를, 510-540 $^{\circ}\text{C}$ 에

서는 증가추세를 나타내어 540 °C에서 가장 높은 41,000 을 나타낸 후 540 °C 이상에서는 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서 직류 초투자율 및 유효투자율을 향상시키는 수단으로서 2단 어닐링방법이 매우 효과적인 방안을 알 수 있다.

그림 2에는 그림 1과 동일한 조건으로 1단 어닐링된 시편들의 직류 보자력 및 1 kHz, 50 kHz 주파수에서 측정된 교류에서의 보자력의 변화를 1차 어닐링의 온도에 대해 나타내었다. 1단 어닐링 시의 직류 보자력은 어닐링온도의 증가에 따라 510 °C까지는 감소한 후 증가하는 경향을 보이고 있고, 교류보자력은 510 °C까지는 감소하고 520 °C 또는 530 °C에서 약간 증가한 후 감소하는 경향을 보이고 있다. 반면 2단 어닐링시에는 교류보자력이 510 °C까지는 증가하고 그 이후는 대체적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 최소의 보자력은 직류의 경우 510 °C에서 1단 어닐링하였을 때 약 3.5 mOe이었으며, 1 kHz에서는 540 °C에서 1단 어닐링 후 2단 어닐링하였을 경우에 약 20 mOe, 50 kHz에서도 540 °C에서 1차 어닐링 후 2단 어닐링하였을 경우에 약 0.14 Oe의 최소 보자력을 보이고 있다. 그 결과로 부터 교류에서의 보자력 감소를 위해서는 2단 어닐링방법이 효과적임을 알 수 있다.

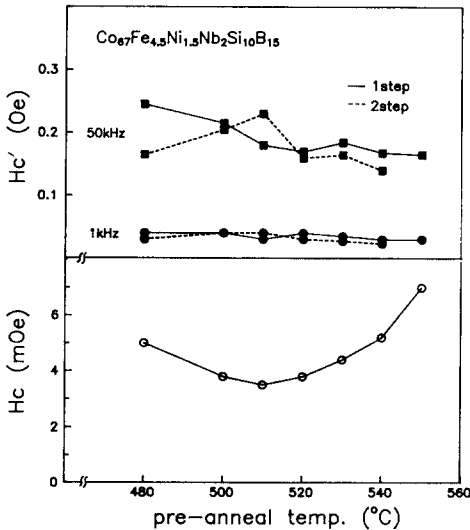


Fig. 2. Change of the coercive force at d.c. (H_c) and at a.c. (H_c') after the 1-step annealing and 2-step annealing as a function of the pre-anneal temperature.

그림 3에는 그림 2와 같은 조건에서 어닐링된 시편들의 직류 각형비 B_r/B_{10} 및 1 kHz, 50 kHz의 교류에서의 각형비 B_r'/B_{11}' 의 변화를 1단 어닐링온도에 대해 나타내었다. 1단 어닐링시의 직류 각형비는 어닐링온도가 증가함에 따라 510-520 °C에서 약 0.7로 최대가 된 후 감소하는 경향을 보이고 있으며, 교류에서의 각형비도 직류와 유사한 경향을 보이고 있다. 1 kHz 및 50 kHz에서 최대의 교류 각형비는 1단 어닐링시에 510 °C에서 각각 약 0.8 및 0.94를 나타내고 있다. 반면 2단 어닐링시에는 교류 각형비가 480 °C에서는 높다가 510 °C까지는 감소하고 510-530 °C 범위에서는 증가한 후 감소하는 경향을 감소하는 경향을 보여 1단 어닐링의 결과와 530 °C 이하에서는 상반되는 경향을 나타내고 있다. 2단 어닐링시

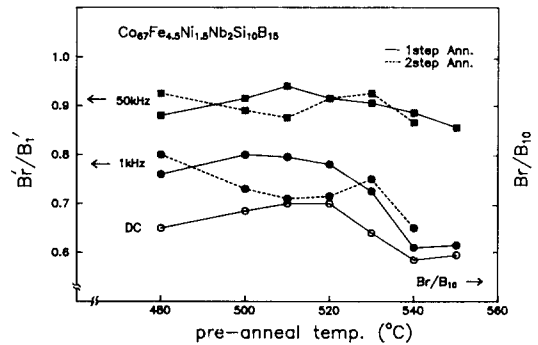


Fig. 3. Change of the squareness at d.c. (B_r/B_{10}) and a.c. (B_r'/B_{11}') after the 1-step annealing and 2-step annealing as a function of the pre-anneal temperature.

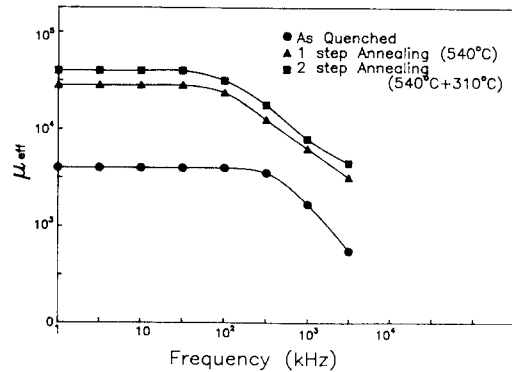


Fig. 4. Change of the effective permeability as a function of frequency in the as-quenched, 1-step annealing and 2-step annealing states.

최대의 교류 각형비는 1 kHz에서는 480°C의 약 0.8, 50kHz에서는 480°C 또는 530°C의 약 0.93이었다.

각형비와 보자력 모두 높은 주파수인 50kHz에서 높은 경향을 나타내고 있고, 대체적으로 530°C까지는 1단 및 2단 어닐링의 경우 모두 각형비와 보자력은 상반되는 경향을 나타내고 있다. 또한 보자력은 그림 1의 유효투자율의 경향과도 전반적으로 반대의 경향을 나타내고 있다.

그림 4에는 급냉상태의 시편, 540°C에서 1단 어닐링한 시편 및 540°C에서 1단 어닐링후 310°C에서 2단 어닐링한 시편 등 3시편들의 주파수에 대한 유효투자율의 변화를 나타내었다. 급냉상태의 시편에서는 약 4,000의 낮은 유효투자율이 300kHz까지 유지되는 반면 1단 어닐링 시편은 100kHz까지 약 29,000의 투자율이 유지되고 2단 어닐링 시편은 100kHz까지 약 41,000의 높은 유효투자율이 유지되고 있음을 볼 수 있다. 이 결과로부터 2단 어닐링방법이 1단 어닐링방법에 비해 높은 주파수범위에 까지 유효투자율을 높이는 매우 유력한 열처리방안임을 알 수 있다.

IV. 고 찰

자기변형(magnetostriction)이 거의 영에 가까운 비정질합금을 어닐링하면 그 자화 과정은 180° 자구에 의해 주로 지배되는 것으로 알려지고 있다[6]. 180° 자구가 지배하는 비정질합금의 직류에서의 초투자율 μ_0 와 보자력 H_c 는 결정자기이방성이 없으므로 주로 자기변형에 의해 결정되며, 이 관계는 다음과 같은 근사식으로 표현되고 있다[5].

$$\mu_0 \approx 2 M_s^2 / \pi \lambda \sigma_0 \quad (1)$$

$$H_c \approx \pi \lambda \sigma_0 / M_s \quad (2)$$

여기에서 M_s 는 포화자화(saturation magnetization), λ 는 자기변형, σ_0 는 내부응력을 나타낸다. 본 실험조성의 비정질합금은 포화자기변형(saturation magnetostriction, λ_s)이 영으로 잘 알려진 Co : Fe의 비율이 0.94 : 0.06의 조건[6]을 기준으로 하여 Co 대신 소량의 Nb, Ni을 치환시킨 조성이므로 자기변형이 거의 영에 가깝다고 볼 수 있다. 이는 Co-Fe-Si-B계 비정질합금에서 Co에 Nb를 약 3% 치환시키면 자기변형이 감소되는 경향이 있다는 결과가 반증해 주고 있다[7]. 따라서 본 연구 결과에서 직류자기특성은 (1), (2)식들을 적용하여 고찰해 볼 수 있을 것이다.

고주파영역에서의 투자율 μ_{eff} 는 직류투자율에서는 별

로 고려되지 않는 손실(loss)항이 주요 결정요인이 되며, 교류에서의 투자율은 손실이 특정 주파수 이상으로 커지면 그림 4에 보여지는 바와 같이 감소하게 된다. 이 경향은 다음과 같은 관계로 표현될 수 있다.

$$\mu_{eff} = a \mu_0 (1 - L_c) \quad (3)$$

여기에서 a 는 투자율의 측정방법 차이에에서 발생하는 보정 상수로서 1보다 작은 값을 가지며, L_c 는 전체 손실을 의미하고 1 이하의 값을 갖게 된다. 전체 손실 L_c 는 고주파 자계와 자속밀도 사이의 위상차 δ 가 커질수록 L_c 는 증가하게 된다. 일반적으로 손실은 $\tan \delta$ 로 표시되며, $\tan \delta$ 는 위상차에 의해 발생하는 허수부의 투자율을 위상차가 없는 경우의 값인 실수부의 투자율로 나눈 것으로 손실에 의한 투자율의 감소를 반영할 수 있다[8].

고주파 손실의 원인은 크게 와전류손실(eddy current loss), 히스테리시스손실(hysteresis loss) 및 잔류손실(remanent loss)의 세가지로 구분할 수 있으며, 이 세 손실들에 대한 $\tan \delta$ 값을 각각 $\tan \delta_e$, $\tan \delta_h$, $\tan \delta_r$ 라 하면 전체 손실은 다음과 같이 표현된다[8].

$$\tan \delta_t = \tan \delta_e + \tan \delta_h + \tan \delta_r \quad (4)$$

비정질합금과 같이 비저항이 작은 금속재료에서는 와전류손실이 고주파손실의 대부분을 차지하는 것으로 잘 알려져 있으므로[9], (4)식에서 $\tan \delta_e$ 를 중점적으로 고려할 필요가 있다. 와전류에 기인하는 $\tan \delta_e$ 는 재료의 특성 및 주파수와 다음과 같은 관계를 가지는 것으로 보고되고 있다[8].

$$\tan \delta_e \propto [d/c(\rho/\mu_0 f)]^{1/2} \quad (5)$$

여기에서 d 는 재료의 두께, ρ 는 비저항, μ_0 는 직류초투자율, f 는 주파수, c 는 상수를 나타낸다. 이 식으로부터 와전류손실은 재료의 두께가 두껍고, 비저항이 작고, 직류초투자율과 주파수가 높을수록 커진다는 것을 알 수 있다. (5)식에서 고려되지 않고 있는 재료 변수 중 중요한 요인이 자구(magnetic domain)의 크기이다. 일반적으로 연자성재료에서는 자구의 크기가 커지면 직류 초투자율은 증가하는 것으로 잘 알려져 있다[10]. 그러나 교류상태에서의 와전류손실에 관한 연구결과에 의하면 자구크기가 커질수록 자구벽이 적어지고 주어진 주파수에서 주어진 전체 자속의 변화를 성취하기 위해 자구벽들이 더욱 빠르게 움직여야 하므로 더 큰 와전류손실이 발생하는 것

으로 보고되고 있다[11]. 따라서 자구의 크기는 직류와 특정 주파수 이상에서의 교류에서 투자율에 미치는 효과가 상반될 수 있음을 유추할 수 있다. 위의 (3), (4), (5)식을 종합하여 보면 유효투자율은 재료 두께가 얇고, 비저항이 크며 주파수가 낮을수록 높아지게 된다는 것을 알 수 있다. 유효투자율에 미치는 직류투자율의 효과는 총손실항 L_c 가 $\tan \delta_c$ 와 비례관계에 있으므로 (3)과 (6) 식으로 부터 서로 상쇄효과가 있음을 알 수 있으며, 저주파에서는 직류투자율이 높으면 유효투자율이 커지지만 특정 주파수 이상이 되면 반대의 효과가 있음을 유추할 수 있다.

필자들[2]은 본 실험대상 합금을 1단 어닐링한 후 직류에서의 초투자율과 보자력, 교류에서의 유효투자율과 보자력이 어닐링온도에 대해 변화하는 경향을 분석하여 그림 5와 같이 자기특성의 변화를 3단계로 구분하여 모식적으로 나타내고 각 단계에 대해 고찰한 바 있다. 이 모식도에서 I 단계는 큐리온도(T_c)에서 직류 μ_i 및 B_r/B_{10} 이 최대가 되고 H_c 가 최소가 되는 온도(T_1)까지의 영역이고, II 단계는 μ_i 및 B_r/B_{10} 이 감소하고 H_c 는 커지지만 교류의 μ_{eff} 는 계속 증가하고 H_c' 는 낮아지는 T_1 - T_2 의 영역이며, III 단계는 μ_i , μ_{eff} , B_r/B_{10} 이 감소하고 H_c, H_c' 가 증가하는 T_2 - T_x 사이의 영역을 나타낸다. 이들 I, II, III 단계는 각각 비정질구조에서의 화학적 단범역 역위규칙(CSRO)이 지배하는 가역적 구조완화단계, 비가역적인 형상적 단범역 규칙(TSRO)이 지배하면서 nm 크기의 cluster가 생성되는 단계 및 결정화가 일어나는 단계로 대응시켜 고찰할 수 있었다.

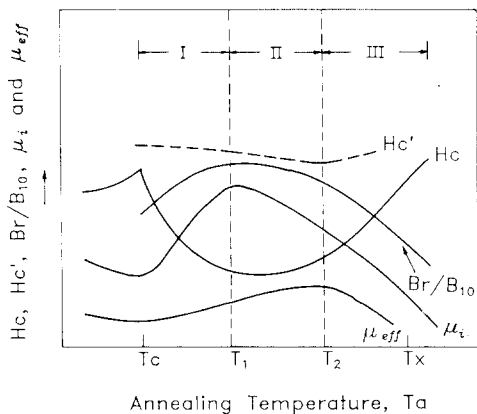


Fig. 5. Representative of three stage changes in magnetic properties by annealing in amorphous soft magnetic alloys.

이 고찰을 본 실험조성의 어닐링결과와 대응시켜 보면 T_1 은 510°C , T_2 는 540°C 에 해당하고, T_c 및 T_x 는 각각 277°C 및 563°C 이다. 한편 2단 어닐링이 1단 어닐링에 비해 재료의 내부구조에 변화를 주는 효과를 생각해 보면, 첫째는 CSRO도를 강화하면서 구조완화를 일으켜 내부응력을 보다 더 제거하는 효과가 예상되고, 둘째는 정자기에너지의 감소에 의해 자구 크기가 커지는 효과를 예상해 볼 수 있다. 510°C 이하의 I 단계에서 1단 어닐링된 시편은 내부응력이 약간 남아있을 가능성이 높으므로 310°C 에서 2차로 어닐링하면 원자들의 배열이 미소한 범위에서 변화하는 CSRO가 지배하는 구조완화가 일어나 내부응력이 더욱 감소하게 될 것이다. 이 때 M_s 와 λ 는 비정질구조 자체를 유지하고 거시적인 조성의 변화가 수반되지 않아 거의 변화되지 않을 것이므로 직류 투자율은 (1)식에서 알 수 있듯이 주로 내부응력에 좌우되게 될 것이다. 따라서 직류투자율은 1단 어닐링온도가 낮을수록 2단 어닐링에 의한 내부응력의 감소량이 커져 증가 정도가 커질 것이며, 그림 1의 510°C 이하의 직류투자율 경향은 이를 잘 반영하고 있다.

반면에 I 단계에서 1단 및 2단 어닐링시의 μ_{eff} 는 1단 어닐링온도의 증가에 따라 서로 반대의 경향을 나타내고 있다. 이는 어닐링에 따른 내부응력의 감소효과와 자구 크기의 조대화 및 자구의 재배열효과들을 예상하여 고찰해 볼 수 있을 것이다. 1단 어닐링온도가 높으면 내부응력의 감소정도가 커지고 이에 따라 정자기에너지(magneto-static energy)가 감소되면서 자구의 크기가 커지고 낮은 에너지상태가 되도록 자구가 재배열하게 될 것이다. 내부응력이 감소되면 (1) 및 (3)식에 보는 바와 같이 유효투자율이 오히려 감소하게 된다. 따라서 이 두 효과의 상대적인 기여도에 의해 유효투자율의 변화가동이 다르게 된다. 즉 I 단계에서 1단 어닐링시는 어닐링온도가 높을수록 내부응력의 감소효과가 자구 조대화효과보다 커서 유효투자율은 증가하게 된다. 반면 2단 어닐링을 하면 낮은 1단 어닐링온도에서는 2단 어닐링에 의한 내부응력의 감소효과가 커서 유효투자율은 높지만 1단 어닐링온도가 높아지면 2단 어닐링에 의한 내부응력 감소효과는 상대적으로 줄고 대신 자구 조대화 효과에 의한 기여도가 커져 오히려 유효투자율은 감소하게 되는 것으로 추정된다.

이상과 같은 고찰은 I 단계에서의 보자력 변화거동도 잘 설명할 수 있다. 왜냐 하면 그림 2의 어닐링온도에 따른 직류 및 교류에서의 보자력은 I 단계에서 직류 초투자율 및 유효투자율의 변화거동과 완전히 반대의 경향을 보이고 있으며, 이는 (1)식과 (2)식의 관계로부터 쉽게

유추할 수 있기 때문이다. 1단 어닐링시 어닐링온도의 증가에 따른 직류 보자력의 감소는 내부응력의 감소효과에 대응되며, 교류에서 1단 및 2단 어닐링에 따른 차이는 내부응력의 감소효과와 자구 크기의 조대화 효과의 상대적인 차이를 고려하면 투자율에서와 같이 해석할 수 있기 때문이다.

그림 3에 나타난 각형비 B/B_0 및 B'/B' 의 변화가 동도 역시 위와 같은 생각으로 해석할 수 있다. 결정자기 이방성이 없는 비정질합금에서 각형비는 자기변형과 내부응력이 결합된 변형률-자기변형(strain-magnetostriction) 이방성효과에 의해 좌우되며, 비정질합금을 큐리온도 이상에서 어닐링하면 구조완화에 의해 내부응력이 감소하게 되므로 구성원자들 중의 자성원자 상호간의 방향성 배열(directional ordering)이 이 이방성을 좌우하는 것으로 알려지고 있다[12]. 본 실험합금에서는 Co-Fe 및 Co-Ni 원자간의 방향성배열이 각형비를 좌우하게 된다. I 단계에서는 어닐링온도가 높을수록 내부응력이 감소하여 이 원자들간의 방향성배열이 증가하여 각형비가 높아지며, 이는 그림 3의 직류, 교류에서의 1단 어닐링 결과들이 보여주고 있다. 그러나 2단 어닐링을 하면 교류에서의 각형비가 감소하는 반대의 경향을 보이며, 이는 자구 조대화에 의해 교류 자화시 충분한 자화가 이루어지지 못해 역자구의 잔류 비율이 높고, CSRO의 강화에 의해 자성원자들의 이방적 배열이 감소되기 때문으로 생각된다.

510-540°C 범위의 II 단계에서는 1차 어닐링에 의해 nm 크기의 cluster가 비정질기지상에 생성되고 이에 따라 cluster 주위에 응력장(stress field)이 유기되게 될 것으로 생각된다. 이 단계에서는 어닐링온도가 높을수록 많은 수의 cluster 생성이 기대되고 크기가 큰 결정상으로서의 성장은 많지 않을 것으로 생각된다. 왜냐 하면 성장이 일어난다면 비정질 기지상에서의 화학적 조성이 변화하여 자기변형값이 영으로부터 벗어날 것이고 이에 따라 유효투자율도 낮아질 것으로 예상되는 데 그림 2의 결과는 유효투자율의 계속적인 증가를 나타내고 있기 때문이다. 이 경우에 직류자장을 가하면 자구벽은 에너지상태를 낮추기 위해 cluster에 고착하게 되고 생성된 cluster 자체에 의한 내부응력의 증가로 인해 자구벽 이동이 어려워져(1)식의 관계로 부터 직류 초투자율은 감소하게 된다. 반면에 교류자장을 가하면 cluster에 의해 자구 미세화효과가 생겨 자구의 크기가 작아질 수 있으며[12], 이 자구 미세화효과는 II 단계에서는 자구고착과 내부응력에 의한 투자율의 감소효과를 충분히 상쇄하여 유효투자율의 증가를 나타내게 된다.

II 단계에서 2단 어닐링을 하게 되면 초기에는 1단 어닐링에 의해 유기된 응력장을 완화하여 직류 초투자율을 상승하는 효과가 cluster에 의한 초투자율 감소효과를 상회할 수 있어 직류 초투자율이 약간 증가하나, 어닐링온도가 높아지면 cluster에 의한 효과가 지배적이 되면서 520°C 이상에서는 직류 초투자율이 그림 1과 같이 급격히 감소하게 된다. 반면에 2단 어닐링에 의한 유효투자율의 변화는 cluster에 의한 자구미세화 및 응력장 완화 효과가 복합적으로 작용하여 1단 어닐링시보다 높은 상태로 어닐링온도 증가에 따라 계속 증가하게 된다. 이 단계에서는 어닐링온도가 증가함에 따라 cluster의 수가 증가될 것이므로 예상할 수 있다. 또한 동일 온도에서 1단 어닐링한 경우에 비해 2단 어닐링시에는 cluster의 수가 같은 상태에서 약간 자구 크기가 커질 것으로 생각된다.

II 단계에서의 직류보자력은 어닐링온도가 높아지면 cluster수가 증가하여 자구의 고착화가 강해지므로 감소한다고 생각되며, 1단 어닐링시의 교류보자력이 초기에 증가한 후 감소하는 경향은 초기에는 cluster의 자구 미세화효과보다 이에 의한 응력장의 효과가 커서 교류보자력이 일시 증가하나 어닐링온도가 높아지면 cluster의 수가 증가하면서 자구미세화 효과가 커져 교류보자력은 감소하게 되는 것으로 생각된다. 반면 2단 어닐링시에는 510°C에서 이미 자구의 크기가 상당히 커진 상태이므로 어닐링 온도의 증가에 따라 자구미세화효과가 주로 기여하여 교류보자력은 계속적인 감소를 나타내는 것으로 생각된다.

II 단계에서의 각형비는 1단 어닐링의 경우 어닐링온도가 높아짐에 따라 직류 및 교류에서 모두 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 cluster의 생성에 의해 자성원자간의 방향성배열이 깨어지기 때문으로 생각된다. 반면에 2단 어닐링의 경우에 교류에서의 각형비가 530°C까지는 증가한 후 감소하는 경향을 나타내는 데 이는 cluster에 의해 유기된 응력장이 2단 어닐링시 완화되면서 자성원자들사이의 방향적배열을 일시적으로 증가시키기 때문으로 생각된다.

결정상이 생기는 540°C 이상의 3단계에서는 비정질상의 조성이 영의 자기변형조건에서 크게 이탈하고, 결정상에 의한 자구이동의 방해효과가 급격히 커지게 되므로 직류 및 교류투자율이 급격히 감소하고 보자력이 커지게 되는 현상들이 일어나게 되며, 이는 (1), (2), (3)식으로부터 쉽게 이해할 수 있다. 반면에 각형비는 결정상의 생성에 의해 자구벽 고착이 강화되는 효과가 빠른 결정성장이 일어나기 전까지는 작용하여 550°C에서도 540°C와 유사한 값을 유지하는 것으로 생각된다.

본 실험결과에서 각형비를 크게 희생하지 않으면서 50 kHz까지의 교류에서의 유효투자율과 보자력을 향상시킬 수 있는 어닐링방안은 540°C에서 20분간 1차 어닐링한 후 310°C에서 20분간 2차 어닐링하는 2단 어닐링방법이며, 이 방법의 유용성은 그림 4의 3 MHz까지의 주파수에 따른 유효투자율의 결과들에서 잘 보여주고 있다.

본 연구의 고찰부분에서는 20만배의 투과전자현미경으로도 관찰되지 않은 cluster의 생성을 예상하였고, 2단 어닐링에 의한 자구 크기의 조대화 및 구조완화현상들이 본 연구대상 비정질합금에 대해 직접적인 실험적 검증이 없이 도입되었다. 따라서 향후 이러한 현상들에 관해 체계적이고 면밀한 실험을 수행하여 실험적인 근거를 제시할 필요성이 있다고 생각된다.

V. 결 론

액체금냉방법으로 제조된 $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Nb}_2\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 비정질합금리본의 자성을 향상시킬 목적하에 2단 어닐링방법을 이용하여 열처리한 후 자성의 변화를 1단 어닐링의 경우와 비교하여 검토하였다.

고온인 480°C 이상에서 20분간 진공분위기로 1단 어닐링한 시편을 저온인 310°C에서 2시간 2단으로 진공어닐링한 결과 보자력과 각형비는 직류 및 교류에서 모두 1단 어닐링의 경우와 거의 유사하였지만 직류 초투자율 및 교류에서의 유효투자율은 현저히 증가하였다. 2단 어닐링시 직류 및 1 kHz에서의 유효투자율은 각각 약 290,000과 41,000의 최대치를 나타내었고, 이는 1단 어닐링의 경우에 비해 30% 이상 증가한 값이었다.

2단 어닐링시의 자성 변화를 1단 어닐링시의 어닐링온도를 변수로 하여 조사한 결과 1단 어닐링의 경우와 다른 경향을 보였으며, 이 연구에서는 이 변화거동을 3단계로 구분하고 각 단계에서의 내부응력, 자구크기, clus-

ter 및 결정상의 변화를 예상하여 고찰하였다.

참 고 문 헌

- [1] 佐藤駿, 應用開發進むアモルファス金屬材料, CM-C, 東京(1982) p. 59.
- [2] 이명복, 김광운, 노태환, 김희중, 강일구, 대한금속학회지, **29**, 97(1991).
- [3] 피우갑, 노태환, 김희중, 강일구, 한국자기학회지, **1**, 12(1991).
- [4] Y. Obi, H. Fujimori and H. Saito. Jpn. J. Appl. Phys., **15**, 611(1976).
- [5] 増本健, 鈴木謙彌, 藤森啓安, 橋本功一, アモルファス金屬の基礎, オム社, 東京(1982) p. 114.
- [6] M. Kikuchi, H. Fujimori, Y. Obi and T. Masumota. Jpn. J. Appl. Phys., **14**, 1077(1975).
- [7] H.J. Kim, S.H. Han, M.B. Lee, Y.H. Lee, and I. K. Kang. Proc. Inter. Conf. of Materials Research Society on Advanced Materials, Tokyo, Vol. 3(1989) p. 329.
- [8] 櫻井良文, 金丸間一, 磁性材料セラミクス, オム社, 東京(1986) p. 38.
- [9] F.E. Luborsky. Amorphous Metallic Alloys, Butterworths, London, (1983) p. 367.
- [10] G.Y. Chin and J.H. Wernick. Ferromagnetic Materials (edited by E.P. Wohlfarth), Vol. 2, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1980) p. 55.
- [11] R.H. Pry and C.P. Bean. J. Appl. Phys., **29**, 432 (1958).
- [12] H. Kimura and T. Masumoto. Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., **32**, 249(1985).

Effect of Two-step Annealing on the Magnetic Properties of $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Nb}_2\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ Amorphous Alloy

H.J. Kim, K.Y. Kim, and I.K. Kang

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

M. B. Lee

New Materials Division, Taeyang Metal Industrial Co., Ansan 425-090

J. H. Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Chunbuk National Univ., Chunju 5690-756

(Received 21 April 1992)

In a $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Nb}_2\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ amorphous alloy ribbon the effect to two-step annealing on the soft magnetic properties has been studied. By two-step annealing method which the second annealing at low temperature of 310 °C for 2 hours is undertaken after the primary annealing at high temperature above 480 °C for 20 minutes at the vacuum state, the coercive force and the squareness are not changed nearly but the initial permeability at d.c. and the effective permeability at a.c. are remarkably increased compared with the one-step annealing. The maxima of the initial permeability and the effective permeability at 1 kHz after the two-step annealing are 290,000 and 41,000, respectively, which are 30% higher than those of the one-step annealing. The change of magnetic properties with annealing temperature is discussed in terms of the residual stress, the domain size, the cluster and the crystalline phase.