

Fe-Co-Cu-Nb-Si-B 초미세결정합금의 자기적 특성연구

김약연·백종성·서영수·임우영

고려대학교 물리학과, 서울 137-701

유성초

충북대학교 물리학과

이수형

청주대학교 물리학과

(1993년 5월 7일 받음, 1993년 5월 26일 최종수정본 받음)

초급냉법중 단물법으로 제작한 $Fe_{73.5-x}Co_xCu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ ($x=2, 4$) 비정질 합금을 400~650 °C에서 열처리하여 자기적 특성을 조사하였다. $Fe_{71.5}Co_2Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 비정질 합금의 최적 열처리 온도는 550 °C이며, 이 온도에서 열처리된 시료의 상대 투자율과 항자력은 1 kHz에서 각각 1.1×10^4 , 0.22 Oe이다. $Fe_{69.5}Co_4Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 의 경우는 600 °C에서 열처리 했을 때 상대 투자율과 항자력이 각각 1.0×10^4 , 0.19 Oe로 가장 우수한 연자성 특성을 보였다. X-선 실험결과, 이러한 연자성 특성의 향상은 α -Fe(Si) 결정립의 형성에 의한 것임을 확인할 수 있었으며, 강자성 공명 실험에 의하면 최적 열처리 조건은 공명 흡수선의 반치폭이 급격히 증가하기 직전의 온도임을 알 수 있었다.

I. 서 론

최근에 개발된 Fe-Cu-Nb-Si-B 초미세 결정합금(nanocrystalline alloy) [1]은 permalloy나 Co-계 비정질 합금에 필적하는 자기적 특성을 나타낼 뿐 아니라, 높은 포화 자화값과 열적 안정성을 가지고 있어 많은 응용성이 기대된다.

이러한 Fe-계 초미세 결정합금은 급냉법에 의해 만들어진 비정질 상태의 합금을 결정화 온도 이상에서 열처리함에 따라 Cu에 의한 α -Fe(Si)의 핵생성 촉진과 Nb에 의한 결정 성장 방해 작용에 의해 형성된다 [2]고 알려져 있으며, 우수한 연자성 특성은 열처리함에 따라 형성된 α -Fe(Si) 결정립의 낮은 포화자기비형상수와 더불어 결정립의 크기가 강자성 교환거리(ferromagnetic exchange length)보다 작을 경우, 유효 자기이방성이 결정립 크기의 6승에 비례해서 변화하기 때문인 것으로 보고되었다. [3]

*본 연구논문은 1992년도 교육부 신소재 분야 연구 지원에 의하여 수행되었습니다.

본 연구에서는 Fe-Cu-Nb-Si-B계 초미세 결정합금의 포화자화값을 증가시키기 위해 Co를 2, 4 at. % 첨가한 $Fe_{71.5}Co_2Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 와 $Fe_{69.5}Co_4Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 합금을 단물 급냉법에 의해 비정질상태로 제조한 후, 400~650 °C 영역에서 1시간씩 열처리하여 1 kHz에서의 교류자기 특성을 조사하였으며, 열처리 온도에 따른 자기적 특성 변화와 미세 구조 변화를 강자성 공명 실험을 통해 얻어진 미분흡수선의 peak-to-peak line width의 변화와 관련시켜 정성적으로 고찰해 보았다.

II. 실험방법

진공중에서 제조된 $Fe_{73.5-x}Co_xCu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ ($x=2, 4$) 조성의 모합금을 단물 급냉법에 의해 대기중에서 분사시켜 폭 1.3 mm, 두께 13 μ m의 리본형 비정질합금을 제작하였다. 비정질합금의 결정화과정은 승온속도 10 K/min로 DSC에 의해 조사하였으며, 1차 결정화 전후의 온도영역인 400~650 °C에서 1시간씩 진공중(6×10^{-5} Torr)에서 열처리하였다. 열처리 후 시료의 미세구조변화는 Fe

K α 특성선($\lambda=1.937\text{\AA}$)을 사용하여 X-선 회절실험을 통해 조사하였으며, 교류자기특성은 Fig. 1과 같은 AC M-H loop tracer를 제작하여 주파수 1 kHz에서 시편의 M-H 자기이력곡선을 관측하여 조사했다. Fig. 1에서 솔레노이드 S₁과 S₂는 길이가 5 cm이고 각각 권선수 200 회로 똑같이 감았으며 pick up coil C₁과 C₂는 길이가 5 cm이고 각각 똑같이 800회 감은 후 시편이 없을 때 유도신호가 소거되도록 서로 반대방향으로 연결하였으며, 측정용 시편의 길이는 반자장의 영향을 무시하기 위해서 10 cm로 하였다.

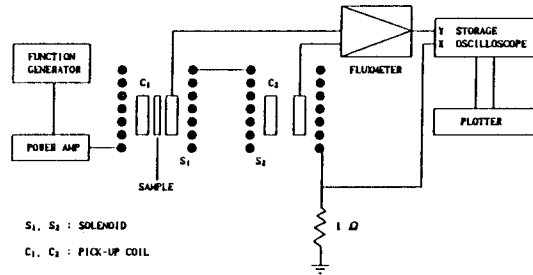


Fig. 1. Schematic diagram of the AC M-H loop tracer

또한 상온에서의 강자성 공명 실험은 시료를 길이방향으로 5 mm씩 절단하여 석영봉에 부착시킨 후, 정자기장을 시료의 길이방향에 평행하게 가하고 3 kOe까지 변화시켰으며, 마이크로파(9.44 GHz)의 자기장을 시료의 폭방향으로 가했다.

III. 실험 결과 및 고찰

급냉법으로 제작된 Fe_{73.5-x}Co_xCu₁Nb₃Si_{13.5}B₉(x=2, 4)합금의 비정질 상태는 굽힘 실험과 X-선 회절 실험에 의해 확인하였으며, DSC실험에 의해 관측된 결정화 온도는 Table 1과 같이 Co의 조성이 x=2에서 x=4로 증가함에 따라 1차 결정화 온도와 2차 결정화 온도가 모두 증가하였으며, 1, 2차 결정화 온도차가 증가함을 알 수 있다.

Table 1. Crystallization temperature of amorphous Fe_{73.5-x}Co_xCu₁Nb₃Si_{13.5}B₉(x=2.4).

Sample	T _{X1} (°C)	T _{X2} (°C)
Fe _{71.5} Co ₂ Cu ₁ Nb ₃ Si _{13.5} B ₉	507	649
Fe _{71.5} Co ₄ Cu ₁ Nb ₃ Si _{13.5} B ₉	522	690

Fig. 2은 Fe_{69.5}Co₄Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 비정질 합금을 1차 결정화 온도 전후의 영역인 400~650 °C에서, 1시간씩 열처리한 시료의 X-선 회절상이다. 열처리 온도가 400 °C인 경우 시료는 아직 비정질 상태이며 온도가 증가함에 따라 halo pattern의 비정질상이 감소하고 α -Fe(Si)에 의한 peak가 뚜렷해졌으며, 열처리 온도가 650 °C인 경우 Fe₂₃B₆결정이 형성됨을 알 수 있다.

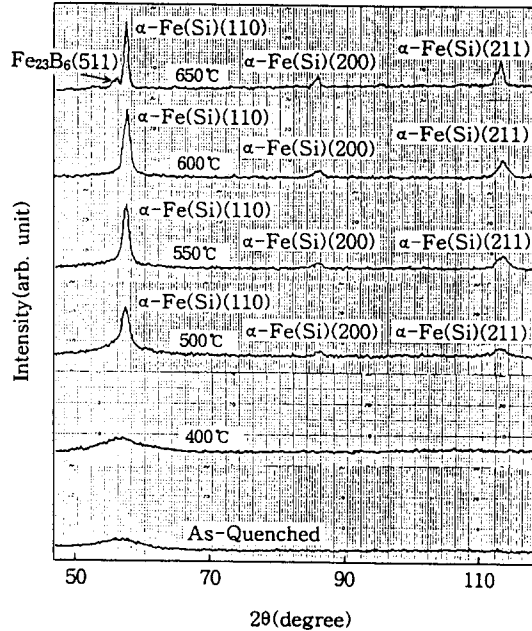


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of amorphous Fe_{69.5}Co₄Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ alloy annealed at various temperatures for 1h

Fig. 3, 4는 각각 비정질 Fe_{71.5}Co₂Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉와 Fe_{69.5}Co₄Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉합금의 열처리 온도에 따른 상대투자율 μ_r 와 항자력 H_c(f=1 kHz, H_a=2 Oe)의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 μ_r 과 H_c는 열처리 온도가 550 °C 일때, 각각 1.1×10⁴, 0.22 Oe으로 최대 투자율과 최저 항자력을 나타내고 있으며, 600 °C에서 연자성 특성이 급격히 나빠진다.

Fig. 4의 경우는 열처리 온도가 600 °C에서 μ_r 과 H_c가 각각 1.0×10⁴, 0.19 Oe으로 최적 열처리온도임을 알 수 있으며, 650 °C에서 급격한 연자성 특성의 열화가 일어나 2 Oe의 외부 자장에서는 초기 자화곡선이 형성된다. 이와 같이 열처리 온도에 따른 연자성 특성이 급격히 변화하는 것은 X-선 회절 실험결과에 의하면, 최적상태에서 결정립의 크기가 15~16 nm인 α -Fe

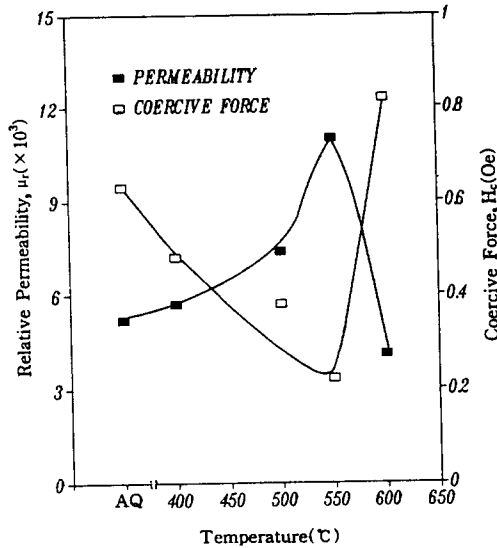


Fig. 3 Change in the coercive force and relative permeability of Fe_{71.5}Co₂Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ alloy with annealing temperature for 1h

(Si)상만이 관측되나, 열처리 온도가 증가함에 따라 α-Fe(Si)결정립의 크기가 증가하고 Fe₂₃B₆결정이 석출됨에 따른 것으로 보여진다. 이러한 결과는 Fe-계 초미세 결정합금에서 Fe-B 화합물의 형성이 연자성 특성을 열화시킨다는 보고[4]와 일치한다.

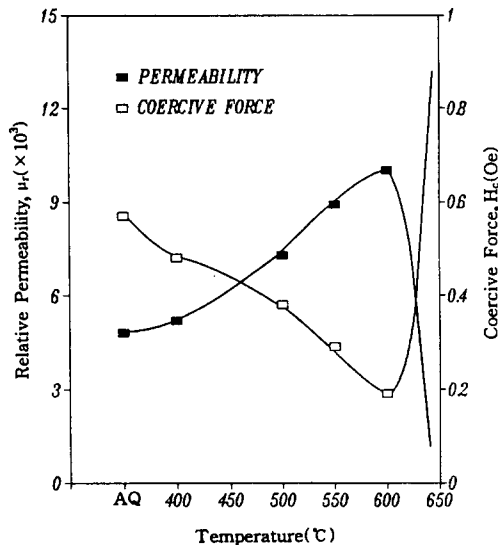


Fig. 4 Change in the coercive force and relative permeability of Fe_{69.5}Co₄Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ alloy with annealing temperature for 1h

Table 2은 상온에서 시료진동형 자력계에 의해 측정된 포화자화 σ_s 이다. Co의 성분이 2 at.% 일때, 92.5 (emu/g)으로 가장 크고, 4 at.% 일 경우는 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 초미세 결정합금보다도 작아진다. 이와 같은 결과는 Fe-Co 결정합금이나 Fe-Co-B 비정질합금 [5]의 경우와 유사하며, Slater-Pauling 곡선에서 예측된다.

Table 2. Saturation magnetization of nanocrystal Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉, Fe_{71.5}Co₂Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ and Fe_{69.5}Co₄Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ alloys.

sample	Fe _{73.5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{13.5} B ₉	Fe _{71.5} Co ₂ Cu ₁ Nb ₃ Si _{13.5} B ₉	Fe _{69.5} Co ₄ Cu ₁ Nb ₃ Si _{13.5} B ₉
σ_s (emu/g)	81.5	92.5	80.3

이상과 같은 열처리온도에 따른 연자성 특성변화를 강자성 공명 실험결과에서 얻어진 미분흡수선의 반치폭 ΔH_{p-p} 의 변화와 관련시켜 정성적으로 고찰해 보았다. 강자성 공명 실험결과 두 합금 모두에서 하나의 신호만이 관측되었으며, Fig. 5는 Fe_{71.5}Co₂Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉합금의 열처리 온도에 따른 미분흡수선의 변화이다. 미분흡수선의 변화에서 측정되는 ΔH_{p-p} 은 마이크로파의 진동수에 의존하는 감쇄항 ΔH_{LL} 와 진동수에 무관하고, 시료의 내부 자기장의 균일성에 의존하는 항인 ΔH_I 에 의해 다음과 같이 표현된다.[6, 7]

$$\Delta H_{p-p} = \Delta H_{LL} + \Delta H_I$$

이때 ΔH_I 는 시료의 내부 자기이방성에 의한 기여 뿐 아니라, 시료내 기공과 표면상태에 의해서도 변화하나, 시료의 열처리 온도에 따른 ΔH_I 의 변화에 대하여 후자의 영향은 전자에 비해 무시할 수 있을 정도임이 비정질 합금에 대해 보고되었다.[8] 따라서, 열처리 온도에 따른 ΔH_{p-p} 의 변화는 마이크로파의 진동수를 일정하게 했을 경우, 자기이방성에 따라 변화한다고 생각할 수 있다.

Fig. 6은 강자성 공명 실험(9.44 GHz)결과에서 측정된 ΔH_{p-p} 의 열처리 온도에 따른 변화를 나타내고 있다. Co의 성분이 2 at.% 인 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 550 °C까지 완만하게 증가하다가 600 °C에서 급격히 증가함을 보이고 있으며, 4 at.% 인 경우 역시 600 °C까지 완만한 증가를 보이다가 650 °C에서 급격하게 증가함을 보이고 있다.

이러한 실험결과는 연자성 특성이 가장 우수한 열처리

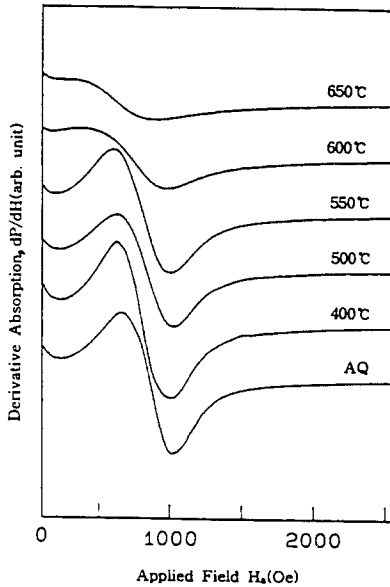


Fig. 5. Change in derivative absorption curve of $Fe_{71.5}Co_2Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ alloy with annealing temperature

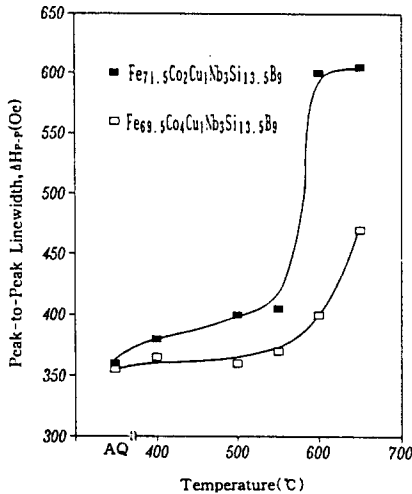


Fig. 6. Change in the peak-to-peak linewidth (ΔH_{p-p}) of $Fe_{71.5}Co_2Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ and $Fe_{69.5}Co_4Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ alloy with annealing temperature

온도에서 유효 자기이방성이 최소가 되므로 ΔH_{p-p} 가 최소가 될 것이라는 예측과 다르며, 비정질상에서 초미세결정이 형성되는 과정은 ΔH_{p-p} 의 변화로는 알 수 없다. 그

러나 연자성 특성이 열화되는 온도영역에서의 ΔH_{p-p} 의 급격한 증가는 2차 결정화에 따른 결정 자기 이방성의 증가에 의한 것이라고 사료된다.

IV. 결 론

단물 급냉법으로 제작된 $Fe_{73.5-x}Co_xCu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ ($x=2, 4$) 비정질 합금을 열처리하여 얻어진 초미세 결정 합금의 자기적특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 포화자화값의 변화는 Co 성분이 2 at.%인 경우 92.5 emu/g로 $x=0$ 일 때 보다 약 11 emu/g정도 증가하였다.
2. 1 kHz에서 측정된 상대투자율과 항자력은 Co의 성분이 2 at.% 인 경우 최적 열처리 온도인 550 °C에서 각각 1.1×10^4 , 2.2 Oe 이었으며, Co의 성분이 4 at.% 인 경우는 600 °C에서 각각 1.0×10^4 , 1.9 Oe 이었다.
3. 열처리 온도에 따른 ΔH_{p-p} 는 두 합금에서 모두 최적 열처리 온도까지 완전히 증가한 후, 2차 결정화에 따른 결정이방성의 증가로 급격히 증가한다.

감사의 글

시료제작에 많은 도움을 주신 KIST의 자성합금연구실의 모든 연구원들께 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., **64**(10), 6047(1988)
- [2] G. Herzer, J. Magn. Magn. Mater., **112**, 258 (1992)
- [3] G. Herzer, IEEE. Trans. Magn., **MAG-25**(5), 3327(1989)
- [4] T. H. Noh, M. B. Lee, H. J. Kim and I. K. Kang, J. Appl. Phys., **67**(9), 5586(1990)
- [5] R. C. O'Handley, R. Hasegawa, R. Ray and C. P. Chou, Appl. Phys. Lett., **26**(9), 330(1976)
- [6] R. S. De Biasi, R. W. D. Rodrigues, J. Mater. Sci., **20**, 845(1985)
- [7] I. C. Baianu, K. A. Rubinson, J. Patterson, J. Phys. Chem. Solids, **40**, 941(1979)
- [8] G. Balasubramanian, A. N. Tiwari, C. M. Srivastava, J. Mater. Sci. Lett., **7**, 1083(1988)

Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-Co-Cu-Nb-Si-B Alloys

Yark-Yeon Kim, Jong-Sung Baek, Young-Soo Seo, and Woo-Young Lim

Department of Physics, Korea University, Seoul 136-701

Seong-Cho Yu

Department of Physics, Chung-Buk National University

Soo-Hyung Lee

Department of Physics, Cheong-Ju University

(Received 7 May 1993, in final form 26 May 1993)

The magnetic properties of the amorphous $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Co}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ ($x=2, 4$) alloys, fabricated by a single roll rapid quenching technique and annealed at $400\sim 650$ °C, have been investigated. The optimum annealing temperature is 550 °C for the amorphous $\text{Fe}_{71.5}\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy. The properties of the nanocrystalline $\text{Fe}_{71.5}\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy show the relative permeability of 1.1×10^4 and the coercive force of 0.22 Oe at 1 kHz. When annealed at 600 °C, the nanocrystalline $\text{Fe}_{69.5}\text{Co}_4\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy shows the relative permeability of 1.0×10^4 and the coercive force of 0.19 Oe at 1 kHz. From the X-ray measurement, it is found that the remarkably improved soft magnetic properties are the effect of the formation of α -Fe(Si) grain. By the results of FMR experiment, the optimum annealing condition is just below temperature which the peak-to-peak line width of FMR spectrum increase rapidly.