

FeSiBNb 리본 합금의 비정질 형성능과 자기적 특성에 미치는 Co의 첨가 효과

이태규 · 노태환*

안동대학교 공과대학 신소재공학부, 경북 안동시 송천동 388, 760-749

(2007년 1월 13일 받음, 2007년 6월 14일 최종수정본 받음)

큰 비정질 형성능을 가지는 FeSiBNb 비정질 리본 합금의 열적 및 자기적 특성에 미치는 Co의 첨가 효과에 대하여 연구되었다. 두께 40 μm의 비정질(Fe_{1-x}Co_x)₇₂Si₄B₂₀Nb₄(x = 0~0.5) 합금에 대한 열분석 결과, Fe에 대한 Co의 치환량이 증가할수록 과냉각 액상의 존재 온도 범위가 넓어져 비정질 형성능이 증가하는 것으로 평가되었다. 또 Co 농도의 증가에 따라 약간의 B₈(800 A/m에서의 유도 지속밀도)의 감소가 일어나, 투자율이 현저하게 증가하고 철손이 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 두께가 두꺼운 상기 비정질 합금의 교류 투자율의 주파수 특성은 와전류에 의한 포포 효과의 증대 때문에 20 μm 정도의 두께를 가지는 통상의 비정질 리본 합금에 비해 열화되는 것으로 나타났다.

주제어 : 비정질 (FeCo)SiBNb 리본 합금, 비정질 형성능, 투자율, 철손

I. 서 론

1960년대 초반 특정 조성의 금속 재료에서 급속응고에 의해 무질서한 원자배열 구조를 갖는 비정질상이 용이하게 얻어지는 것이 발견되고, 그 후 기존 결정질 재료와 비교하여 이들의 강인성, 내식성, 연자기 특성 등이 우수하다는 사실이 밝혀진 바 있다[1].

특히 이러한 비정질 합금이 실용 신소재의 하나로 주목받게 된 것은 1970년경부터 리본 형상의 Fe, Co, Ni계 연자성 합금이 발견된 것이 그 주요 계기가 되었는데, 1980년대 이후 본격적으로 상용화가 진행되어온 이 합금은 고효율 변압기 철심재료, 고주파 인덕터, 노이즈 필터, 고급 자기 헤드 및 센서 등의 전기전자 재료와 고강도 보강용 재료 등으로 광범위하게 사용되고 있다[2].

그러나 본질적으로 이 재료는 무질서한 원자배열 구조를 얻기 위해 액체 상태에서 초당 백만도 정도의 아주 빠른 속도로 냉각시켜야 하므로, 현실적으로 제조할 수 있는 합금의 두께는 20 μm 전후의 대단히 얇은 범위로 국한되어 있다.

이에 비정질 합금의 우수한 특성을 보다 광범위한 영역에서 이용하기 위해서는, 여러 가지 다양한 형상으로 가공될 수 있으며 토로이드형 자기 코어로 사용 시 점적률의 향상에 의한 부품의 소형화와 적층 횟수의 감소에 의한 제조공정의 단순화가 이루어질 수 있는 벌크 소재 내지 두께가 두꺼운 리본 재료의 개발이 절실하게 필요하게 되었다.

최근 이러한 개발 필요성에 따라 종래의 비정질 합금보다 월등히 그 형성능이 높아 두께가 수 mm 이상 되는 벌크 비

정질 합금에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며[3-13], 그 중에는 연자성을 나타내는 Fe계, Co계 합금의 첨가원소 효과 및 구조 분석 등도 포함되어 있다[4, 7-13]. 그런데 지금까지의 벌크 연자성 합금 연구는 주로 포화 자화, 포화 자기변형의 크기, 큐리 온도 등의 기초 자성과 최대 투자율, 보자력 등 정적 자화 특성에 한정되어 있는 편이었다[4, 7-9, 11-13].

본 연구에서는 Inoue *et al.*[8]에 의해 큰 비정질 형성능을 가진 것으로 보고된 바 있는 Fe-Si-B-Nb 합금계에 Fe 대신 일부 Co를 첨가할 때 나타나는 열적 및 자기적 특성의 변화를 조사하였는데, 이 때 기존의 상용 비정질 합금보다 2배 정도 두꺼운 리본형 시료를 만들어 사용하였으며, 투자율의 주파수 특성과 철손 등 주로 교류자화 특성의 측정과 평가에 주안점을 두었다.

II. 실험 방법

순도 99.9%의 전해철과 Co, 그리고 99.5% 이상의 순도를 가지는 Si, B, Nb의 원자 백분비(at%)가 (Fe_{1-x}Co_x)₇₂Si₄B₂₀Nb₄(x = 0~0.5)가 되도록 평량한 다음, 아르곤 용해로를 사용하여 진공 중에서 모합금을 제조하였다. 그 후 이 합금을 소정의 크기로 절단한 뒤 단롤형 급냉 응고 장치를 사용하여 두께가 40 μm, 폭이 2 mm 정도 되는 리본 시료를 만들었다.

급냉 상태의 시료에 대해 CuK_α 특성선을 사용한 X선 회절 분석(XRD)과 열분석을 시행하였는데, 이 때 후자의 경우 시차주사 열량계(DSC)를 사용하여 상온에서 약 1000 °C까지 40 °C/min의 승온 속도로 시료를 가열하였다.

본 연구에서 자기적 특성으로는 B₈(800 A/m에서의 유도 자속밀도), 교류 투자율(μ), 철손(core loss) 등을 측정하였는데,

*Tel: (054) 820-5755, E-mail: thnoh@andong.ac.kr

이를 위해 먼저 급냉 상태의 비정질 금속 리본을 구리 보빈에 감아 480 °C, 진공 분위기에서 30분간 열처리하였다.

투자율은 Maxwell bridge 회로에 의해 인덕턴스(L) 값을 측정함으로써 구하였는데, 본 연구에서는 L의 측정 시 10 mOe의 자장을 인가하였고 측정 주파수는 100 kHz까지로 하였으며, 다음 식을 이용하여 그 값을 산출하였다[14].

$$\mu = \frac{L l_e}{4\pi AN^2} \times 10^9$$

여기서 μ 는 투자율, L은 인덕턴스(H), l_e 는 자로(magnetic path length)의 평균 길이(cm), A는 측정 시료의 단면적(cm^2), 그리고 N은 코일의 감은 횟수이다.

한편 철손은 B-H 분석기(Iwatsu SY-8216)를 사용하여 측정하였으며 이때의 최대 유도 자속밀도(B_m)의 크기는 40 mT였다.

III. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 Co 농도를 달리하는 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{72}\text{Si}_4\text{B}_{20}\text{Nb}_4$ 비정질 합금의 X-선 회절 곡선을 나타낸 것이다. 전반적으로 비정질 합금에서 전형적으로 나타나는 완만한 형태의 주 피크 외에 결정질 상의 존재를 나타내는 피크는 관찰되지 않고 있다. 따라서 통상적인 비정질 리본 합금의 두께인 15~20 μm 의 거의 2배 이상에 해당하는 약 40 μm 의 두께를 가진 이들 합금계에서 양호한 비정질 상이 형성되고 있음을 알 수 있다.

원래 철을 주성분으로 하는 Fe-Si-B계 비정질 합금은 높은 비정질 형성능을 가져, $\text{Fe}_{75}\text{B}_{15}\text{Si}_{10}$ (at%) 조성의 경우 비정질 형성을 위한 임계 두께가 약 250 μm 에 달한다는 사실이 보고된 바 있다[15]. 또 Amiya 등은 Nb이 Fe-B-Si 합금계의

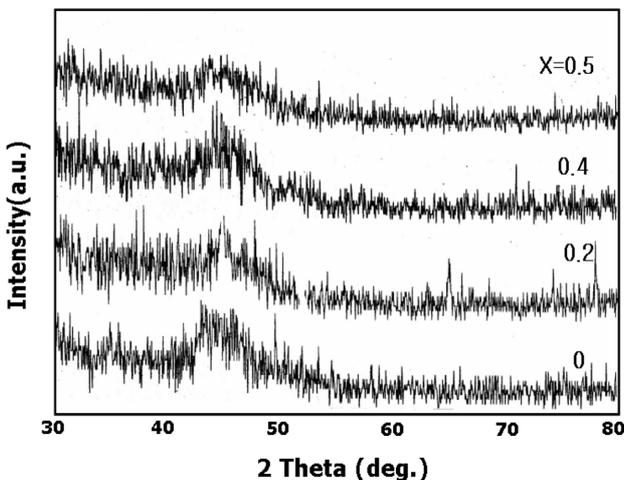


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of melt-spun $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{72}\text{Si}_4\text{B}_{20}\text{Nb}_4$ ribbon alloys.

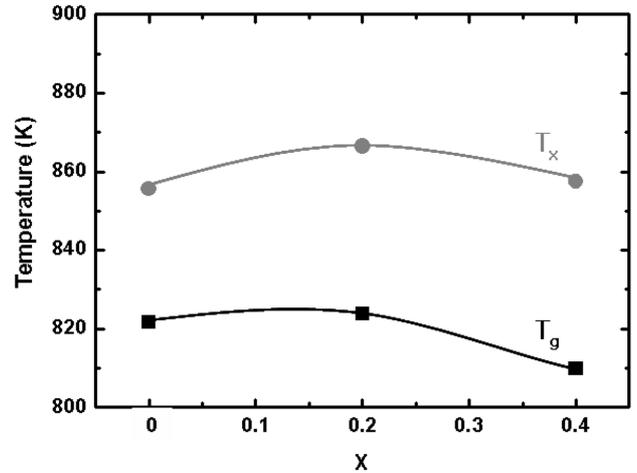


Fig. 2. Crystallization temperature (T_x) and glass transition temperature (T_g) as a function of cobalt content (x) for amorphous $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{72}\text{Si}_4\text{B}_{20}\text{Nb}_4$ alloys.

비정질 형성능을 크게 향상시키는 원소임을 밝혔다[10]. 따라서 Fig. 1에서 보여주는 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{72}\text{Si}_4\text{B}_{20}\text{Nb}_4$ 리본 합금의 큰 비정질 형성능은 Fe-Si-B계 합금의 기본적인 고 비정질 형성능에 Nb의 형성능 향상 효과가 복합되어 나타난 결과로 보여진다.

Fig. 2는 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{72}\text{Si}_4\text{B}_{20}\text{Nb}_4$ 비정질 합금의 Co 농도에 따른 결정화 온도(T_x) 및 유리전이 온도(T_g)의 변화를 측정 한 결과이다. 이들 합금은 모두 가열시 유리전이 온도 이상에서 과냉각 액체 상태를 거친 후 결정화 온도에서 결정상으로 천이되는 것을 관찰할 수 있었다.

이전부터 3원계 Fe-B-Si 비정질 합금의 경우에는 어떤 조성에서도 유리전이 현상이 관찰되지 않는 것으로 알려져 있다. 그런데 Fig. 2에서와 같이 Nb이 첨가되면 승온 시 유리전이 현상이 나타나면서 30~50 K의 상당히 넓은 온도 범위에서 안정한 과냉각 액상이 얻어지고 있음은 Inoue가 제시한 소위 벌크 비정질 합금 형성을 위한 경험적 성분 원리[7]에 근거하여 이해할 수 있을 것으로 생각된다.

즉 그는 높은 비정질 형성능을 가지는 벌크 비정질 합금을 만들기 위해서는, (1) 세 종류 이상의 원소로 구성되는 다성분계이어야 하고, (2) 세 성분의 원자 크기가 서로 약 12% 이상 다르며, (3) 세 성분 원소가 상호 음의 혼합열을 가질 것 등의 조건을 제시한 바 있다. 이 원리에 비추어 볼 때, Nb은 Fe, B, Si에 비하여 훨씬 큰 원자 사이즈 및 음의 혼합열을 가지고 있으므로[8], Fig. 2와 같이 비정질 형성능이 높음을 나타내는 넓은 과냉각 액체상의 존재 온도 범위가 나타난 것으로 믿어진다.

한편 Fig. 3에서는 결정화 온도와 유리전이 온도의 차인 $\Delta T(= T_x - T_g)$ 가 Co 농도에 따라 변화하는 모습을 나타내었다.

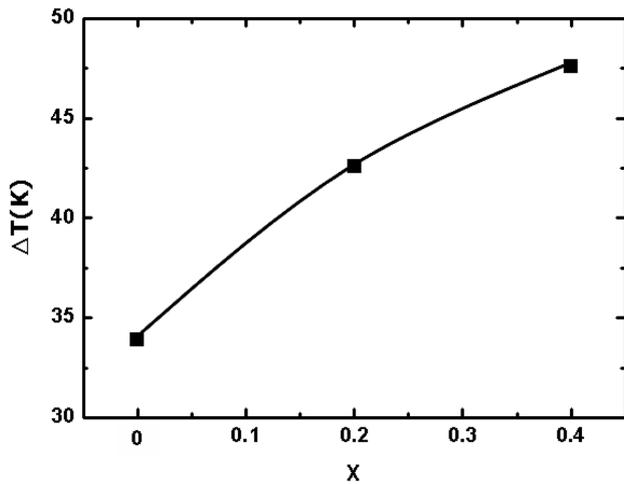


Fig. 3. Temperature range for supercooled liquid phase formation $\Delta T (= T_x - T_g)$ as a function of cobalt content (x) for amorphous $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}Si_4B_{20}Nb_4$ alloys.

여기서 ΔT 는 과냉각 액체상의 열적 안정성을 나타내는 지표로서, x의 값이 증가함에 따라 ΔT 의 값이 14 K 정도 증가하는 경향을 보였다. 이는 Co 치환에 따라 합금의 비정질 형성 능력이 증가하고 있음을 보여주는 것으로서, Co가 Fe-Si-B-Nb 계에 첨가되어 보다 구성 성분이 많은 다성분계 합금이 되면 미세구조가 무질서하고 복잡하게 되어 원자 배열구조의 규칙화가 방해받는 것에 기인하는 현상으로 생각된다. 그리고 이는 위의 벌크 비정질 합금 형성을 위한 경험적 성분 원리의 제 (1)항과 연관된 결과로 볼 수 있다.

Fig. 4는 비정질 $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}Si_4B_{20}Nb_4$ 합금의 Co 농도에 따른 B_8 의 변화를 나타낸 것이다. x의 값이 0일 때 1.2 T의 크기를 가지나 Co 농도의 증가에 따라 전체적으로 그 값이 약간 감소하는 경향을 보이며, x = 0.4~0.5의 영역에서 1.0 T

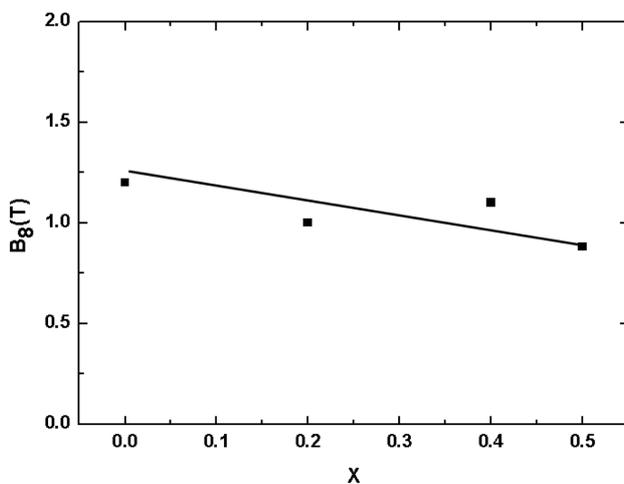


Fig. 4. B_8 (magnetic flux density at 800 A/m) as a function of cobalt content (x) for amorphous $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}Si_4B_{20}Nb_4$ alloys.

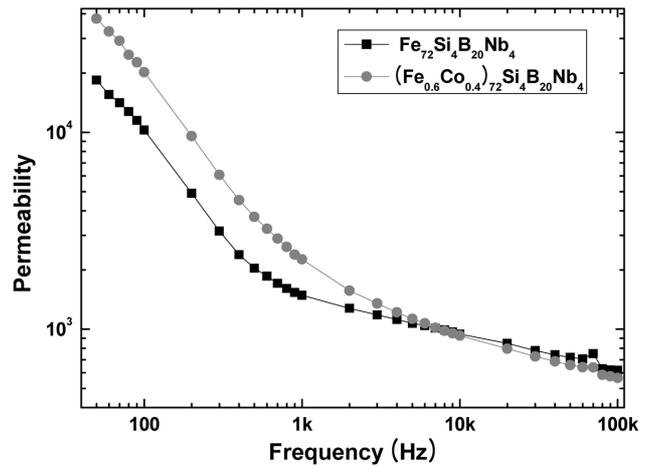


Fig. 5. Frequency dependence of permeability in amorphous $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}Si_4B_{20}Nb_4$ alloys.

전후가 되었다. 이러한 B_8 값은 Co가 첨가되지 않았을 때와 비교해서는 낮아진 것이나, 주요 고 연자성 합금인 퍼멀로이나 Co계 영자기변형 비정질 합금의 포화 자속밀도에 비해서는 상당히 높은 값에 해당한다.

한편 Fig. 5에는 x = 0 및 0.4의 두 합금의 주파수에 따른 투자율의 변화를 보여주고 있는데, 수 십 Hz에서 1 kHz의 주파수 범위에서 주파수 증가에 따라 투자율이 크게 감소하고 있는 바, 일반적인 고 투자율 비정질 합금의 투자율이 대략 수 십 kHz까지 유지되는 점을 고려하면(물론 시료의 형상, 열처리 방법 등에 따라 많이 달라짐) 이는 상당히 빠른 감소 속도에 해당하는 것이다. MHz대의 높은 주파수를 제외하고 금속 자성체의 주파수 증가에 따른 투자율의 감소는 통상적으로 와전류에 따른 표피 효과에 기인하므로, Fig. 5에서의

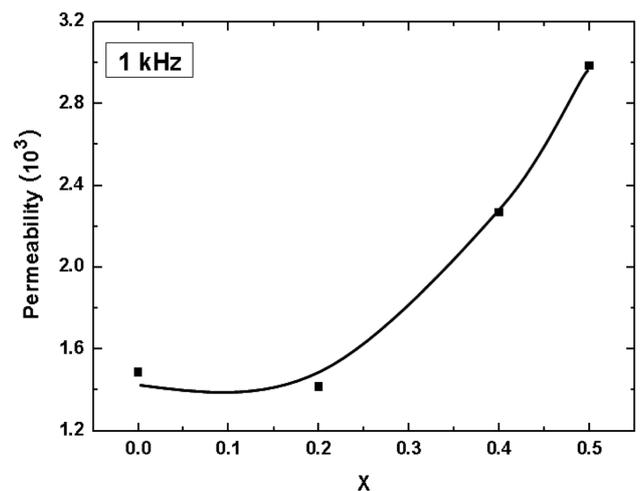


Fig. 6. Permeability at 1 kHz as a function of cobalt content (x) for amorphous $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}Si_4B_{20}Nb_4$ alloys.

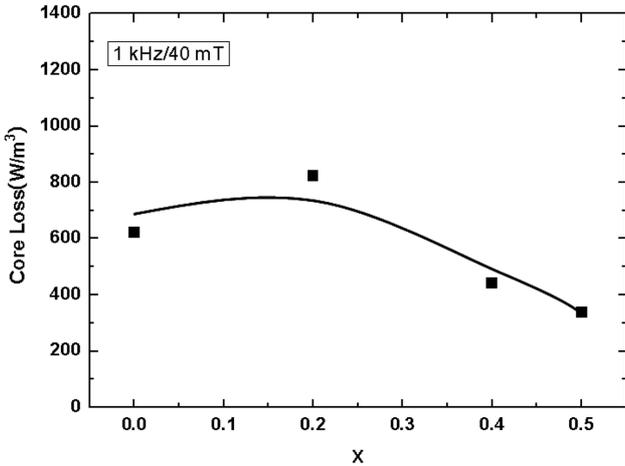


Fig. 7. Core loss at 1 kHz/40 mT as a function of cobalt content (x) for amorphous $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}Si_4B_{20}Nb_4$ alloys.

투자율 감소 거동은 결국 이들 합금의 큰 두께에 그 원인이 있는 것으로 믿어진다.

Fig. 6은 1 kHz에서의 교류 투자율의 Co 농도 의존성을 나타낸 것으로, $x = 0.2$ 일 경우 약간의 저하가 관찰되나 그 이상의 농도에서는 그 값이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 최근 Shen 등은 (FeCo)-B-Si-Nb계 벌크 비정질 합금의 포화 자기변형이 Co 농도 증가에 따라 감소되는 것으로 보고한 바 있는데[9], Fig. 6에서 보여지는 Co 첨가 합금의 큰 투자율은 이러한 포화 자기변형의 감소와 관련된 것으로 생각된다. 한편 이 그림에 나타나 있는 $x = 0.2$ 에서의 작은 투자율 저하는 현재 그 원인이 분명하지 않다.

Fig. 7은 1 kHz의 동작 주파수와 40 mT의 최대 유도 지속 밀도의 조건에서 측정된 비정질 $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}Si_4B_{20}Nb_4$ 합금의 Co 농도에 따른 철손의 변화를 나타낸 것이다. Co가 첨가되지 않았을 때는 $610 W/m^3$ 의 값을 가지나 $x = 0.4 \sim 0.5$ 일 때는 $400 W/m^3$ 전후의 낮은 철손치를 나타내었다. 대략 이 정도 주파수에서 얻어지는 금속의 자기 손실은 거의 자기이력 손실과 와전류 손실로 구성되어 있는데, Fe계와 Co계 비정질 합금의 전기 비저항이 모두 $130 \mu\Omega \cdot cm$ 정도로서 큰 차이가 없음을 감안한다면[16], 이와 같이 Co 첨가에 의해 자심손실이 감소된 것은 Fig. 6의 결과를 설명할 때와 마찬가지로 자기변형 감소에 따른 자기이력 손실의 변화에 그 주된 원인이 있는 것으로 사료된다. 다만 $x = 0.2$ 에서의 철손값 증가는 상기 투자율 저하와 연관된 것으로 생각되나, 향후 좀 더 자세한 원인 검토가 필요할 것으로 믿어진다.

IV. 결 론

단롤형 급속 응고법으로 두께 약 $40 \mu m$ 의 $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}$

$Si_4B_{20}Nb_4(x = 0 \sim 0.5)(at\%)$ 비정질 합금 리본을 제조한 다음, 이들의 Co 농도에 따른 열적 및 자기적 성질의 변화를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Co 농도가 높아지면 대체적으로 결정화 온도에는 변화가 작으나 유리전이 온도가 감소하여 이들의 차로써 주어지는 ΔT 가 증가하는바, 이로부터 Co 농도의 증가에 따라 합금의 비정질 형성능이 향상되는 것으로 판단되었다.
2. Co가 첨가되면 B_8 가 약간 감소하는 경향을 나타내나, 투자율이 현저히 높아지고 자기 손실이 크게 감소하는 것으로 조사되었다.
3. 투자율의 주파수 의존성에서는, 와전류에 따른 표피 효과의 증가 때문에 통상의 비정질 연삭성 합금(두께 $15 \sim 20 \mu m$)에 비해 1 kHz 이하의 저 주파수 대역에서 상대적으로 빠른 속도로 그 값이 감소하였다.

감사의 글

이 논문은 2005학년도 안동대학교 국제학술교류보조금에 의하여 연구되었음. 그리고 이 논문의 열적 특성 측정을 위해 도움을 주신 Tohoku 대학의 A. Inoue 교수 및 H. M. Kimura 교수에게 감사드립니다.

참고문헌

- [1] F. E. Luborsky (ed.), Amorphous Metallic Alloys, Butterworths, London (1983) pp. 187-486.
- [2] H. H. Liebermann (ed.), Rapidly Solidified Alloys, Marcel Dekker, New York (1993) pp. 617-754.
- [3] A. Pecker and W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett., **63**, 2342 (1993).
- [4] T. D. Shen and R. B. Schwarz, Appl. Phys. Lett., **75**, 49 (1999).
- [5] Z. P. Lu, C. T. Liu, J. R. Thompson, and W. D. Porter, Phys. Rev. Lett., **92**, 245503-1 (2004).
- [6] V. Ponnambalam and S. Joseph Poon, J. Mater. Res., **19**, 1320 (2004).
- [7] A. Inoue, Acta. Mater., **48**, 279 (2000).
- [8] A. Inoue and B. Shen, Mater. Trans., **43**, 766 (2002).
- [9] B. Shen, A. Inoue, and C. Chang, Appl. Phys. Lett., **85**, 4911 (2004).
- [10] K. Amiya, A. Urata, N. Nishiyama, and A. Inoue, Mater. Trans., **45**, 1214 (2004).
- [11] B. Shen and A. Inoue, J. Mater. Res., **19**, 2549 (2004).
- [12] B. Shen and A. Inoue, J. Mater. Res., **20**, 1 (2004).
- [13] K. Amiya, A. Urata, N. Nishiyama, and A. Inoue, J. Appl. Phys., **97**, 10F913-1, (2005).
- [14] 近角聰信, 磁氣(實驗物理學講座 17), 共立出版, 東京 (1968) p. 421.

[15] M. Hagiwara, A. Inoue, and T. Masumoto, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., **A29**, 351 (1981).

[16] 노태환, 자성재료학, 두양사, 서울 (2006) pp. 391-399.

The Effects of Co Addition on Glass Forming Ability and Magnetic Properties for FeSiBNb Ribbon Alloys

Tae-Gyu Lee and Tae-Hwan Noh*

School of Advanced Materials Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

(Received 13 January 2007, in final form 14 June 2007)

The thermal and magnetic properties of amorphous (FeCo)SiBNb ribbon alloys with high glass forming ability have been investigated. The glass forming ability was enhanced by Co substitution in amorphous $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{72}\text{Si}_4\text{B}_{20}\text{Nb}_4$ alloys with the thickness of about 40 μm . With the increase in Co content, the temperature range of supercooled liquid phase increased indicating the high glass forming ability of the Co-added alloys. Further the ac permeability increased, and the core loss decreased considerably by Co substitution, while small change in B_8 (magnetic flux density at 800 A/m) was observed. The frequency characteristics of permeability deteriorated as compared to conventional amorphous ribbon alloys with the thickness of about 20 μm due to the increased skin effect.

Keywords : amorphous (FeCo)SiBNb ribbon alloys, glass forming ability, permeability, core loss