

# 高透磁率非晶質磁性材料

愼 鏞 璣  
(明知大 工大 教授)

■ 차 례 ■

1. 序 言	4.4 AC特性例
2. 非晶質磁性材料	5. 問 題 點
3. 非晶質磁性合金	5.1 溫度變化
3.1 生成條件	5.2 經時變化
3.2 製作法	5.3 磁 歪
4. 磁氣特性	5.4 占積率
4.1 一般的特徵	6. 結 言
4.2 非晶質形成能	參考文獻
4.3 組成依存性	

## 1 序 言

이전의 物質의 磁性應用技術은, 强磁性의 마이 크로적인 磁氣效果를 이용하는 것에 불과 하였다. 그런데 1950 년대에 强磁性材料의 非線形性이 각광을 받게 되고 또 그 角形히스테리시스磁心이 각종 電力用機器로서, 또 記憶素子로서의 유용성이 밝혀지면서 부터, 그 實用化와 磁性材料의 特性向上을 위한 연구가 활발히 進行되어 왔다. 그 결과 高透磁率金屬磁性材料로서는 電力用機器用으로 電氣鐵板이, 그리고 電子機器用으로서는 퍼말로이(permalloy)가 널리 사용되어 왔다. 오늘날 이들 材料의 특성은 높은 수준에 이르렀다.

非晶質金屬이 개발된지는 오래 되었으나, 최근에 이르러 超急冷法에 의한 薄帶(ribbon)技術의 발달로 이 薄帶에 의한 응용을 중심으로 實用化가 활발히 進行되고 있다.

非晶質磁性合金이 高透磁率材料로서 처음으로 발표된 것은, 1974 년 美國에서였으며, 그로부터 10 여년이 지나는 동안 유니크한 材料의 특성을 살린 여러가지 應用例가 발표되어 왔으며, 그 중

에서도 현저한 발전이 있었던 것으로는 磁氣헤드, 스위칭素子, 센서, 트랜스磁心 및 超電導材料 등을 들수 있다. 또 歐美를 중심으로 構造材에의 응용이 시도되고 있어서, 종래의 퍼말로이, 페라이트(ferrite)등에 非晶質金屬이 대체될 가능성이 높아지고 있다.

여기서는 평소 非晶質磁性材料에 직접적인 관계가 많지 않았던 분들에게 관심을 갖어줄 것을 바라면서 그에 대한 개략적인 해설과 최근의 개발현상 및 문제점, 그리고 實用化의 동향 등을 최근에 발표된 이 분야의 보고서<sup>1)~12)</sup>를 중심으로 기술하고자 한다.

## 2 非晶質磁性材料

非晶質(non-crystalline state 또는 amorphous)은 物質을 구성하고 있는 原子가 不規則配列을 하고 있는 金屬을 말한다. 그 不規則構造는 3 개의 모형이 제안되고 있는데, 그 첫째는 각 原子의 相對的位置은 변하지 않고, 原子를 잇는 본드(bond)의 길이나 본드 사이의 각도에 不規則性

이 있는 것(hot-solid disorder)이며, 두번째는 微結晶의 크기와 配列에 不規則性이 있는 것(micro-crystallinedisorder)이고 세번째는 原子配列이 랜덤(random)한 것으로써, 본질적인 不規則性을 갖고 있는 것(topological disorder)이다.

이들 構造내에 強磁性的 遷移元素인 Fe, Co, Ni등이 다량으로 포함되면, 非晶質의 磁性合金을 기대할 수가 있다.

Fe 單結晶과 같은 立方晶에서는 각 結晶軸과 이루는 角의 方向餘弦  $\alpha_1, \alpha_2,$  및  $\alpha_3$ 를 갖는 磁化벡터의 내부·에너지, 소위 結晶磁氣異方性 에너지  $E_a$ 는

$$E_a = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2$$

으로 주어진다. 여기서  $K_1$  및  $K_2$ 는 結晶磁氣異方性定數로써, 物質에 따라서 정해지는 상수이다. 이 식에서  $K_1, K_2$ 의 값이 작으면 磁化벡터는 적은 에너지로서도 어떤 방향으로든지 향하기가 쉽기 때문에, 높은 透磁率在 얻어지게 된다. 原子配列이 不規則하게 되면 結晶性 때문에 나타난  $K_1, K_2$ 의 값은 아주 작아질 것이므로, 非晶質磁性合金은 높은 透磁率을 나타내는 것으로 생각된다.

또 이 合金에 있어서 組成을 制御하여 磁歪가 零이 되도록 한다면 結晶性合金에서와 같이 透磁率은 더욱더 높일 수가 있기 때문에, 한층 더 우수한 高透磁率性을 얻을 수가 있게 된다.<sup>1)~5)</sup>

### ③ 非晶質磁性合金

#### 3.1 生成條件

非晶質磁性合金에는 固相에서 유리狀(glassy state)으로 轉移하는 轉移溫度 $T_g$ 가 있어서, 熔融金屬을 急冷할 경우,  $T_g$ 이하의 溫度에서는 原子의 擴散이 이러나지 않고서 液相凍結狀態라고 할 수 있는 유리狀으로 된다. 非晶質合金을 얻기 위해서는 液相으로 부터 結晶化가 이러나지 않도록  $T_g$ 까지 急冷을 해야 하는데, 실제로 急冷할 때에는 液相내에 結晶化의 원인이 될 수 있는 不均質 또는 均質核의 生成은 피할 수가 없다. 따라서 非晶質合金을 만들기 위해서는 먼저 不均質核의 生成速度 보다도 빠른 冷却速度가 필요하고, 그 위에 均質核 生成溫度에 도달한 뒤의 結晶成長速度가 충분히 작아야 한다는 것이다. 이를 위해서는 液相時의 粘性和 그 溫度依存性, 凝固의 엔트로피

(entropy) 및 固相·液相 사이의 界面에너지가 각각 커야 한다는 것 등이 중요한데, 이들 조건을 쉽게 달성할 수 있는 방법으로서 최근에는 Si, B, P, C 등의 非金屬元素, 소위 메탈로이드(metalloid)를 遷移元素에 첨가하는 방법을 사용하고 있다.

#### 3.2 製作法

高透磁率非晶質金屬磁性材料는 薄膜(thin film), 薄帶(ribbon) 및 粉末粒子(powder) 등으로 하여 얻고 있다.

蒸着이나 鍍金法에 의한 非晶質薄膜의 製作법은 1960 년대의 非晶質合金의 基礎研究의 단계에서 사용한 방법이다. 한편, 스파터링법(sputtering technique)에 의한 非晶質 Gd-Co 薄膜이 1973 년에 만들어졌는데, 이들 방법은 合金組成이나 材質의 調整이 어렵고 대량생산방식으로는 적합치가 않은 것이다. 현재 널리 쓰이고 있는 薄帶의 製作 방식을 그림 1에 실었다.<sup>6)</sup>

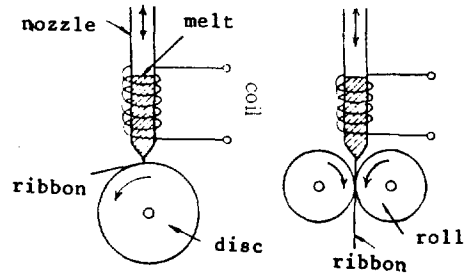


그림 1. 熔融合金急冷法에 의한 非晶質合金薄帶의 製作原理

이 방법은 高速으로 回轉하는 冷却用圓筒表面에 熔融合金을 노즐(nozzle)로 噴射시켜서 合金을 薄帶狀으로 接觸, 急冷凝固시키는 방법이다. 얻어진 薄帶의 모양은 回轉圓筒의 接線速度, 노즐의 모양과 크기 및 噴射壓 등에 의하여 정해지는 것으로 생각된다.

이 방법에 의한 非晶質薄帶의 구체적인 製作 조건에 관해서는 아직 확실하게 밝혀진 것은 없다. 이 방법은 熔融金屬의 鑄造工程을 거치지 않고도, 非晶質磁性薄帶의 대량생산이 가능하다.

非晶質磁性合金의 形狀은, 이제까지는 薄膜狀이나, 薄帶狀에 국한되어 왔으나, 이들은 그 形狀 때문에, 경우에 따라서는 應用上의 制限을 받게 된다. 여기서 그림 2에 나타난 바와 같이, 高速으로 噴出하는 水流中에 熔融合金을 滴下시켜서 微分化, 急冷凝固시키는 방법이 발표 되어있다.<sup>7)</sup> 이 非晶質合金粉末은 適當한 모양으로 加壓成形이

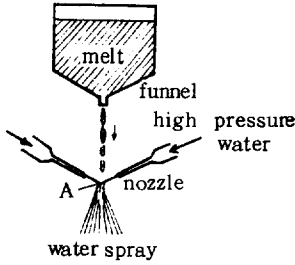


그림 2. 非晶質合金粉末의 製作原理

될 수 있기 때문에, 薄帶材料로서는 만들기 어려운 形狀의 磁心の 제작에, 또 結晶合金에 비해서 電氣抵抗이 수 배가 되기 때문에, 高周波用磁心材料에 적합하다. 이 방법도 한번에 100[kg] 이상의 대량으로 合金粉末을 만들 수 있는 장점이 있다.

4 磁氣特性

非晶質磁性材料의 磁氣特性은 Fe系, Fe-Ni系 및 Fe-Co系 등으로 분류하여 각종 組成에 대한 靜 및 動磁氣特性 등을 자세히 기술해야 하겠으나 紙面 關係로, 최근 그 개발이 활발히 進行되고 있어서, 그 장래가 기대되는 鐵心用 非晶質磁性合金을 주로 하여 기술하기로 한다.

4.1 一般의特性

非晶質磁性合金의 低損性에 처음으로 착안한 것은 美國의 GE社였다. 당시 非晶質 Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub>의 鐵損을 측정 한 결과 方向性硅素鋼에 비해서 1/3~1/4의 낮은 값을 나타냈는데, 이것을 鐵心材料로서의 메리트를 검토한 결과 그 有用성이 인정되어 발표되기에 이르렀다.

鐵心材料로서 요구되는 특성은,

- 1) 磁束密度가 높을 것(小型化)
- 2) 鐵損이 낮을 것(高効率)
- 3) 勵磁電流가 작을 것(高効率)
- 4) 磁歪가 작을 것(低騒音)
- 5) 經時變化가 작을 것(長壽命)
- 6) 占積率이 높을 것(小型化)

등을 들 수가 있는데 특히 1)~3)이 중요하다.

非晶質磁性合金의 특징은 低損失, 低勵磁電流인 반면에, 飽和磁束密가 낮은 결점이 있다. 이 때문에, 초기에는 이 飽和磁束密度(B<sub>s</sub>)를 높이기 위한 연구에 주력 했었다. 표 1은 대표적인 Fe系 非晶質合金의 B<sub>s</sub>를 나타낸 것인데 Co를 함유하고 있지않은 系에서는 1.7[T] 로써 3%Si-Fe의

표 1. 非晶質磁性合金의 飽和磁束密度

Materials	B <sub>s</sub> [T]
Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	1.67
Fe <sub>82</sub> Si <sub>6</sub> B <sub>12</sub>	1.65
Fe <sub>84</sub> B <sub>10</sub> C <sub>6</sub>	1.70
Fe <sub>82</sub> Si <sub>2.5</sub> B <sub>13</sub> C <sub>2.5</sub>	1.70
Fe <sub>77</sub> Co <sub>9</sub> B <sub>8</sub> C <sub>6</sub>	1.84
Fe <sub>80</sub> P <sub>13</sub> C <sub>7</sub>	1.40
3%Si-Fe	2.03

85% 정도이다.

그런데, B<sub>s</sub>가 낮은 결점은 최근의 에너지 사정에 의하여 完化되어 가고 있으며, 硅素鋼에 있어서도 損失을 적게 하기 위하여 動作磁束密度를 종래보다 낮추어서 사용하는 傾向이다.

4)~6)에 관해서는 非晶質材料는 분명히 불리하다. 原理적으로는 異方性이 없기 때문에, 交番磁界에서는 磁歪가 커지게 된다. 또 非晶質相은 準安定相이기 때문에, 時間이 지남에 따라서 構造가 변화하며, 그와 더불어 특성이 변화한다고 하는 결점도 있다. 그리고, 非晶質化 하기 위해서는 板의 두께를 얇게할 필요가 있는데 이것은 材料의 占積率을 낮추는 요인이 되기도 한다.

4.2 非晶質形成能

非晶質形成能은 合金의 非晶質化的 정도를 나타내는 것이다. 엄밀하게는 非晶質化하는 冷却速度의 臨界值에 의해서 표시할 수가 있으나, 이것을 정확히 측정하여 결정하는 것은 어려우며, 많은 노력이 필요한 일이다. 대신에 非結晶質狀態로 얻어지는 薄帶의 최대 두께나, 유리化溫度(T<sub>g</sub>)와 液相溫度(T<sub>M</sub>)의 비, 즉, T<sub>g</sub>/T<sub>M</sub>로써 나타내고 있다. 그런데 T<sub>g</sub>의 대신에 結晶化溫度(T<sub>cr</sub>)를 사용하는 경우도 많다.

그림 3은 Fe-B-Si系에 관한 것으로써 최대 두께로 표시한 非晶質形成能의 組成依存性을 나타낸 것이다.<sup>8)</sup> 그림에서 보는 바와같이, Fe<sub>75</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>10</sub> 부근에서 최대가 되는 것을 볼 수가 있으며, 두께 250[μm]의 薄帶가 非晶質狀態로서 얻어질 수 있음을 알 수 있다. 그런데 지금까지 보고된 바에 의하면 Fe系 合金에서는 薄帶의 폭이 수 [mm] 이상으로 넓어지는 경우 두께 100[μm] 이상의 薄帶를 非晶質狀態로 얻을 수는 없었다.

結晶이 生成되면 薄帶는 일반적으로 부서지기 쉽게 된다. 한편 非晶質合金은 延性을 갖고 있는 것이 일반적인 특징이기 때문에, 延性的의 有無

에 의하여 非結晶을 結晶과 구분할 수가 있다.

그림 4는 Fe-Si-B 合金에서의 結晶化溫度의 組成依存性を 나타낸 것인데, 가장 안정된 合金은  $Fe_{74}Si_{12}B_{14}$  ( $T_{cr}=827^{\circ}K$ ) 근방에서 얻고 있다.<sup>9), 10)</sup>

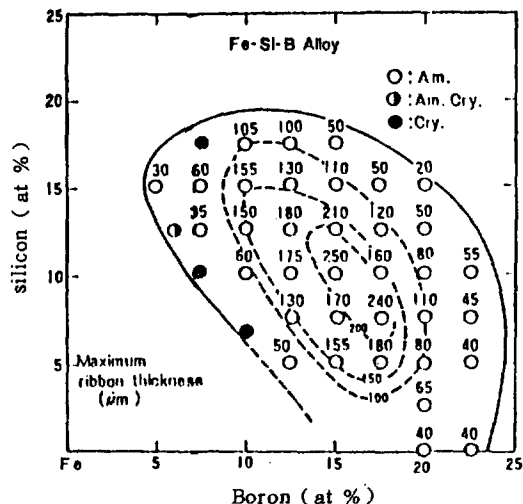


그림 3. Fe-Si-B 3 元合金의 臨界두께의 組成依存性

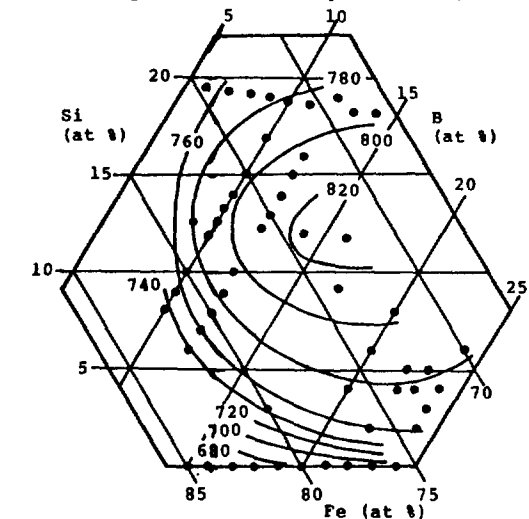


그림 4. Fe-Si-B 3 元合金의 結晶化溫度의 組成依存性

### 4.3 組成依存性

그림 5는  $Fe_{84-x}B_{16-x}Si_{2x}$  ( $x=0 \sim 8$ )에 대해서 조사한 磁氣特性과  $T_{cr}/T_M$ 을 나타낸 것이다.  $B_s$ 는  $Fe_{82} \sim 83\%$  ( $x=1 \sim 2$ ) 부근에서 완만한 최대값을 갖는데, 磁界가 작아지는데 따라서 B의 최대값은 낮은 Fe 쪽으로 떨어져 가고 있으며, 동시에 組成依存性이 커지게 된다. 또 鐵損은  $Fe_{78}$  ( $x=6$ ) 부근에서 최소를 나타낸다. 鐵損의 최소

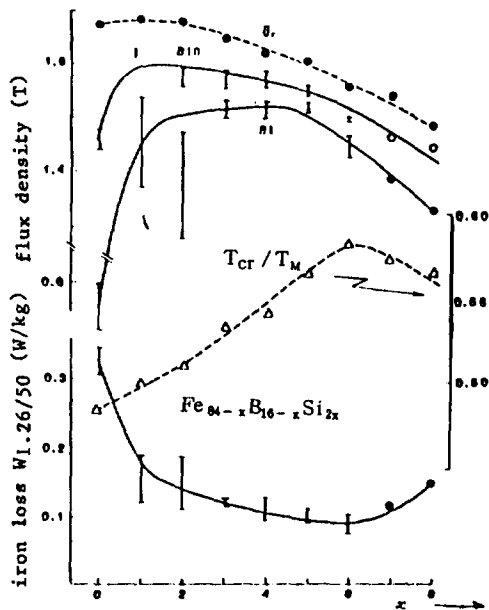


그림 5.  $Fe_{84-x}B_{16-x}Si_{2x}$  合金의 磁氣特性과  $T_{cr}/T_M$ 의 組成依存性

는  $T_{cr}/T_M$ 의 최대와 組成이 일치하고 있는 것을 주목할 수가 있다.

Fe-B-Si系에 C를 첨가한 4 元系의 특징은 소량 첨가(3%이하)인 경우, 非晶質形成能을 향상시킨다. 한편 3at%를 넘게 되면, 鐵損은 劣化하는데, 이것은 C에 의하여 히스테리시스損이 증대하기 때문인 것으로 생각된다.

### 4.4 AC特性例

앞절의 組成依存性으로 부터 알 수 있는 바와같이, Fe含量을 많게하면,  $B_s$ 는 높게 되지만 鐵損도 증대한다. 반면에 Fe量을 줄이면 鐵損은 낮아지지만  $B_s$ 가 떨어진다고 하는 곤란이 따르게 된다.  $B_s$ 와 鐵損, 어느쪽에 비중을 두는가에 따라서 다음의 2系列의 成分 가운데 한쪽이 선정될 수 있다.

- 1) 高磁束密度材 : Fe 80~82at%

(예)  $Fe_{81}B_{13}Si_{16}$

$Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$

- 2) 低鐵損材 : Fe 77~79at%

(예)  $Fe_{78}B_{10}Si_{12}$

$Fe_{78}B_{10}Si_{10}C_2$

## 5 問題點

### 5.1 溫度變化

鐵心은 捲線의 Joule熱과 鐵損에 의한 發熱에

의하여, 溫度는 100[°C] 이상 까지도 올라가는 경우가 있다. 非晶質材料는 磁氣特性的 溫度變化가 크기 때문에 주의를 해야 한다.

그림 6은  $Fe_{84-x}B_{16-x}Si_{2x}$ 合金의 飽和磁化的 溫度變化를 나타낸 것인데, Curie점이 높은 硅素鋼에 비하여 溫度變化가 매우 커서, 100[°C]에서는 室溫에 비해 6~8%나 떨어진다.<sup>8)</sup> 그림 7은 Fe-Si-B合金의 Curie溫度( $T_c$ )의 組成依存性을 나타낸 것인데  $T_c$ 의 최대값은 757[K] ( $Fe_{73}Si_3B_{24}$ )에서 얻었는데, 50%Ni-Fe合金의 그것과 비교될 수 있을 정도이다. 흥미있는 사실은 Si와 B의 組成比에 관계없이 약 25 at%의 非金屬에 대해서 높은  $T_c$ 가 얻어지고 있는 사실이다.<sup>9)</sup>  $Fe_{84-x}Si_{2x}$ 에서 溫度變化가 가장 작은 組成은  $x=7$  부근이다. 이러한 경우 4.4 절의 系列 2가 유리하다.

그림 8은 熱處理를 하지않은  $Fe_{69}Si_{19}B_{12}$ 合金의 初透磁率( $\mu_i$ )의 전형적인 溫度依存性을 나타낸 것인데, 20~100[°C]사이의 溫度에서  $Fe_{88-x}Si_xB_{12}$ 合金 ( $6 < x < 19$ )에 대해서 측정된 것이다.<sup>11)</sup>

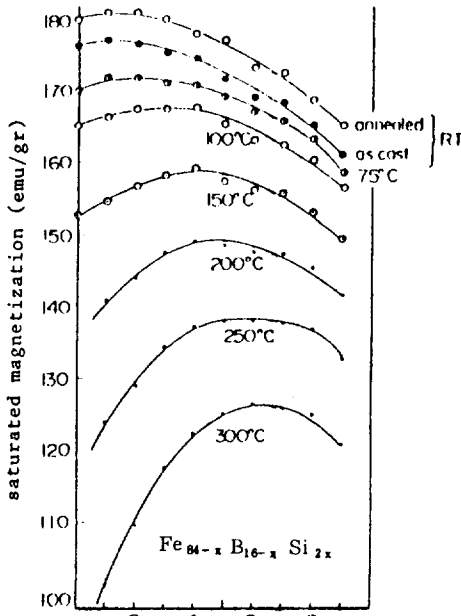


그림 6.  $Fe_{84-x}B_{16-x}Si_{2x}$ 의 飽和磁化的 溫度 및 組成 依存性

그림에서 보는 바와 같이  $\mu_i$ 의 변화가 室溫까지 非可逆적으로 다시 돌아왔다. 이 경향은  $\mu_i$ 를 갖는 合金에서는 주목할 만한 것이다.

### 5.2 經時變化

그림 9는 150[°C]에서의 Fe-(Si, B, C)合金의 保磁力( $H_c$ )의 經時變化를 나타낸 것이다. 그림으

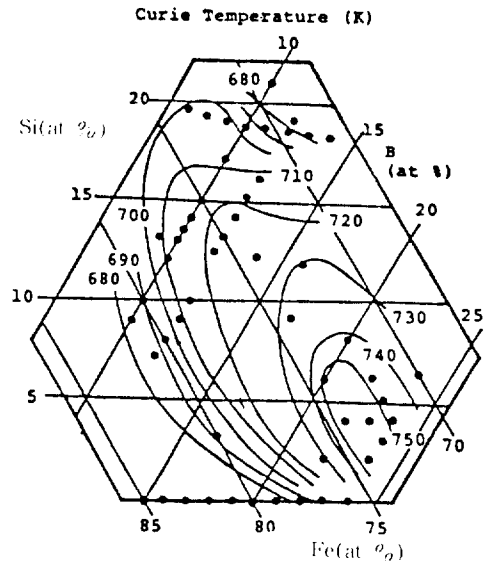


그림 7. Fe-Si-B合金의 Curie 溫度의 組成依存性

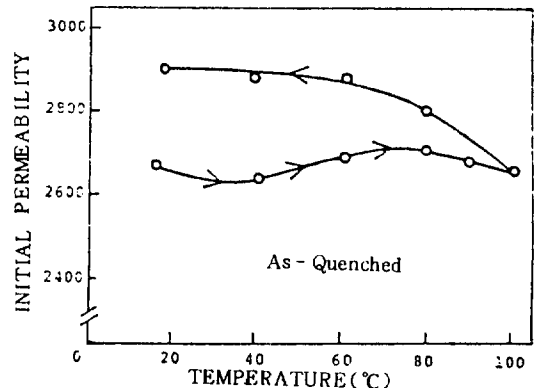


그림 8.  $Fe_{69}Si_{19}B_{12}$ 의 合金의 初透磁率의 溫度 依存性

로부터 B, Si는 安定化元素이고, C는 不安定化元素임을 알 수 있다. 또,  $Fe_{84-x}B_{16-x}Si_{2x}$ 의 경우, 鐵損의 經時變化는, 2,000[hr] 후의 B含量이 낮은 組成에 대해서 약간의 劣化(2%이하)가 확인되었는데, 實用上 문제가 되지 않는 정도이다.<sup>8)</sup>

그림 10은 Fe-Si-B 合金粉末의 470 [°C]에서의 經時變化를 나타낸 것인데, 粒子가 거치른 것은 고온 것 보다 급히 結晶化가 일어남을 알 수 있다.<sup>12)</sup>

### 5.3 磁 歪

鐵心材料로서 기대가 되는 B<sub>2</sub>가 높은 Fe系 非晶質磁性合金은 어느것이나 飽和磁歪定數( $\lambda_s$ )가 커서  $30 \sim 40 \times 10^{-6}$  정도나 된다. 交番磁界中の 磁歪量은 方向性硅素鋼板의 약 10 배에 달한다. 이

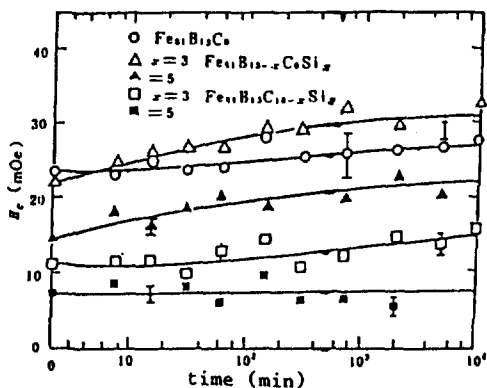


그림 9. Fe-(B, C, Si)合金의 保磁力의 經時變化 (150°C)

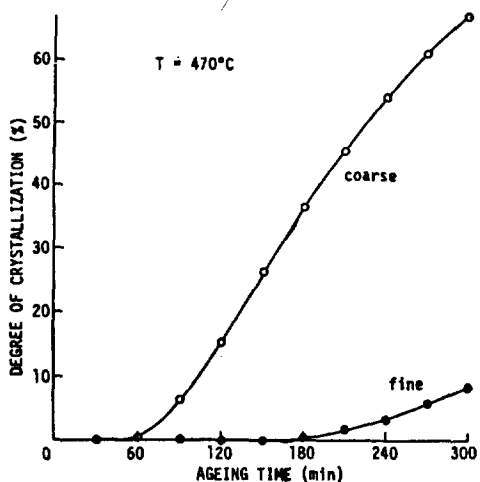


그림 10. Fe-Si-B合金粉末의 470°C에서의 經時變化

경우, 非晶質은 異方性이 작은 것이 불리하게 작용하는데 磁歪가 크게 되면 鐵心の 騒音を 크게할 가능성이 있다. 그러나 최근의 발표에 의하면 非晶質材料를 사용하는 경우에도 硅素鋼 수준의 騒音으로 낮출 수가 있게 되었다.

#### 5.4 占積率

非晶質合金은 얇기 때문에 鐵心に 감거나 積層했을 때, 材料가 실질적으로 차지하는 體積率이 작게되는 결점이 있다. 單一圓筒法(single-roll technique)으로 만든 폭 25[mm], 두께 약 30[μm]의 薄帶의 占積率은 80~85%로서, 두께 0.30[mm]의 3%Si鋼板의 95~97% 보다는 상당히 낮은 것이다.

### 6 結 言

高透磁率非晶質金屬磁性材料는, 이미 기술한 바

와같이, 原料費가 종래의 高透磁率金屬磁性材料보다도 싸고, 製造工程도 간단하게 될 가능성이 있기 때문에 낮은 가격으로도 製作할 수 있는 가능성이 있다.

磁氣特性에 관해서는, 硅素鋼板에 비하여 飽和磁束密度는 낮지만 鐵損이 상당히 작은 특징이 있으며, 퍼말로이에 비해서는 훨씬 높은 透磁率 및 飽和磁束密度를 갖는다. 따라서 싼값으로 공급된다면, 재래의 材料에 대치될 가능성이 커지게 된다. 이미 歐美에서는 電子機器用磁心 뿐만 아니라, 配電用變壓器의 鐵心으로의 實用化가 진행되고 있다.

機械的特性에서도 强度가 현저히 높고, 靱性이 풍부하여, 耐摩耗性이 뛰어나다. 이러한 특성과 磁氣特性을 함께 살린 應用面으로서 磁氣헤드, 材料, 磁氣遮蔽材料 등을 들 수가 있다.

이상은 高透磁率非晶質金屬磁性材料의 實用化와 관련된 유리한 측면인데, 이 材料는 본질적으로 不安定平衡狀態에 있기 때문에, 磁氣的 및 機械的特性이 熱的으로 不安定하다고 하는 큰 난점을 갖고 있다. 물론 이러한 熱的的特性을 적극적으로 활용하는 면도 생각되지만, 이 문제는 實用化를 위해서는 큰 장벽이라고 할 수 있을 것이다.

#### 參考文獻

- 1) 成田賢仁 : 電氣學會誌, 98, 12, 1176 (1978).
- 2) K. Narita, H. Fukunaga & J. Yamaski: Japan J. Appl. Phys. 16, 11, 2063 (1977).
- 3) K. Narita, J. Yamasaki & H. Fukunaga: IEEE Trans. MAG-13, 5, 1544 (1977)
- 4) 中村陽二 : 日本應用磁氣學會誌, 9, 1, 6 (1985).
- 5) 新妻茂雄 : 日本應用磁氣學會誌, 6, 1, 4 (1982).
- 6) 荒井, 津屋 : 電氣學會誌, 103, 12, 1217 (1981).
- 7) T. Yamaguchi & K. Narita: Appl. Phys. Lett. 33, 5, 468 (1978).
- 8) 佐藤 駿(外14人) : 應用開發進むアモルファス金屬材料, (株) CMC (1982).
- 9) K. Narita, H. Fukunaga, J. Yamasaki & K. Hara: J.M.M.M. 19, 145, (1980).
- 10) 愼 鏞璉 : 電氣學會誌, 32, 11, 670 (1983).
- 11) K. Narita, H. Fukunaga, J. Yamasaki & K. Hara: Sci. Rep. RITU, A, 251 (1980).
- 12) T. Yamaguchi & K. Narita: IEEE. Trans. MAG-13, 5, 1621 (1977).