

(Fe, Co) - Al - B - Nb 초미세결정립합금의 조성 및 열처리온도에 대한 자기적 특성변화

강대병, 김택기

충남대학교 공과대학 금속공학과
대전시 유성구 궁동 220, 305-764

조용수

한국표준과학연구원
대전시 유성구 도룡동 1번지, 305-600

(1995년 1월 13일 받음)

급속응고법중 단롤법을 이용하여 Fe-B계에 Co 및 Nb과 Al이 치환된 $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_7B_{18-x}Nb_x$ ($x = 2, 4, 6$)와 $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_yB_{21-y}Nb_4$ ($y = 3, 5, 7, 9$) 합금을 급속응고장치로 단롤법을 이용하여 리본상으로 제작한 후, 이들 합금의 초미세결정립 제조 가능성과 자기적 특성의 조성 및 온도 의존성을 조사하였다. 초미세결정립합금은 $y = 9$ 를 제외한 전조성에서 제조가 가능하였다. 포화자화 값은 열처리 후 증가하였고 Nb 함량이 증가하면 감소하였으며 상대적으로 Al과 B의 영향은 적었다. 50 kHz에서 조사한 초투자율은 초미세결정립이 형성된 후가 열처리 전보다 2배이상 증가하였으며, 항자력과 교류자기이력손실은 반대로 1/2이하로 감소하였다.

I. 서 론

1988년 Y. Yoshizawa등[1]의 Fe-Si-B-Nb-Cu 초미세결정립합금과 1991년 K. Suzuki등[2]의 Fe-Zr-B 초미세결정립합금이 고주파대역에서 비정질재료보다 우수한 투자율과 높은 포화자화를 나타냄이 보고된 후로 최근 고주파대역에서 고포화자화, 고투자율 및 저손실을 갖는 연자성재료의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 고주파 대역에서 우수한 연자성을 나타내는 새로운 조성의 초미세결정립합금의 제조를 위해 Fe기 비정질합금계의 기본조성인 Fe-B에 포화자화 및 고주파에서 투자율의 향상을 목적으로 Co를 Fe와 적정 비율로 치환하였으며, α -Fe 안정화 원소로 알려진 Al[3]과 자왜의 감소 및 결정립 성장의 억제에 효과가 있는 것으로 밝혀진 Nb[4, 5]를 B과 치환하여 (Fe, Co)-B-Al-Nb 합금을 설계, 제작하고 이들의 구조 및 자기특성을 조사하였다.

II. 실험방법

$(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_7B_{18-x}Nb_x$ ($x = 2, 4, 6$) 및 $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_yB_{21-y}Nb_4$ ($y = 3, 5, 7, 9$)의 조성을 가지는 합금을 아르곤 가스 분위기 중에서 아크로를 이용하여 모 합금을 제조한 후 이들 합금을 각각 단롤급속응고장치를

이용하여 약 35 m/s의 디스크 표면속도에서 두께가 약 20 μ m, 폭이 약 1.5 mm인 리본형 시료로 제작하였다. 제작된 시료의 포화자화는 시료진동형자력계(Vibrating Sample Magnetometer ; LDJ, Model 9000)를 이용하여 측정하였고, 철손 및 투자율은 B-H Analyzer (IWATSU, SY-8232)와 자체조립한 AC B-H Loop Analyzer 및 Impedance /Gain-Phase Analyzer (HP, 4194A)를 이용하여 각각 측정하였다. 또한 4단자법으로 전기저항측정장치를 사용하여 전기저항의 온도변화를 조사하여 결정화온도를 얻었다. 시료의 초미세결정립을 형성시키기 위하여 약 2×10^{-5} Torr의 진공 중에서 350 $^{\circ}$ C부터 650 $^{\circ}$ C까지 50 $^{\circ}$ C간격으로 1시간씩 각각 열처리를 행하였다. 구조분석은 x선회절장치를 이용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1 (a), (b)는 단롤 급속응고장치를 이용하여 리본상으로 제작한 $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_7B_{18-x}Nb_x$ ($x = 2, 4, 6$) 및 $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_yB_{21-y}Nb_4$ ($y = 3, 5, 7, 9$)의 x-선 회절상이다.

Fig. 1 (a)에서 $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_7B_{18-x}Nb_x$ 합금은 전조성에 걸쳐서 α -Fe(Co)와 비정질상이 공존함을 알 수 있으며, 이는 Al의 영향때문인 것으로 생각된다. 또한 B의 양이 상대

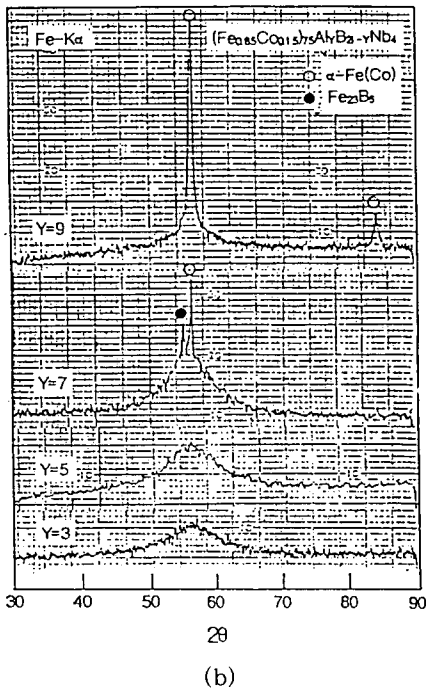
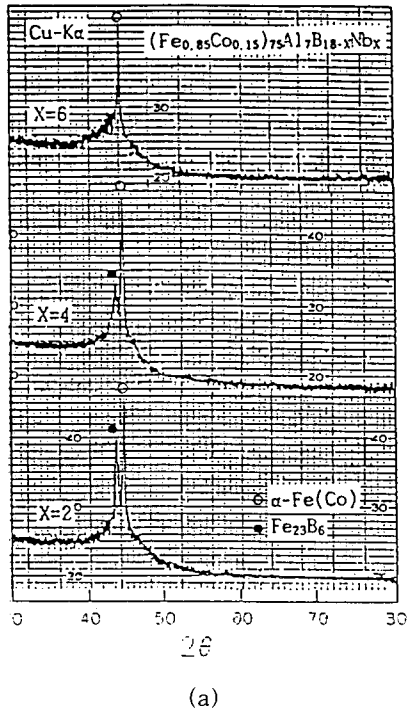


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of (a) $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_{17}B_{18-x}Nb_x$ and (b) $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_yB_{21-y}Nb_4$ alloys.

적으로 많은 $x=2$ 와 $x=4$ 의 조성에서 α -Fe(Co) 회절상 이외에 준안정상인 $Fe_{23}B_6$ 의 회절상이 나타나고, 이 회절상의 세기가 Nb의 치환량이 많아질수록 감소하여 $x=6$ 일 경우에는 나타나지 않는다. 이것은 Nb의 치환량이 많아질수록 B의 양이 감소하여 준안정상인 $Fe_{23}B_6$ 가 형성되기 어려워지기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 1 (b)에서 $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_yB_{21-y}Nb_4$ 합금은 $y=3$ 과 $y=5$ 의 경우 비정질상만이 존재하고 $y=7$ 의 경우는 비정질상, α -Fe(Co) 회절상 및 $Fe_{23}B_6$ 의 회절상이 공존하며, $y=9$ 의 경우 α -Fe(Co) 회절상만이 나타나는데 Al의 첨가량이 많을수록 결정화된 정도가 크며 이것은 α -Fe 안정화원소인 Al의 영향 때문으로 판단된다.

Fig. 2 (a), (b)는 $x=4, y=3$ 시료의 각기 다른 온도에서 열처리한 후의 열처리온도에 따른 x선회절상을 조사한 결과이다.

Fig. 2 (a)는 $x=4$ 의 경우로 열처리 전에 나타난 준안정상 $Fe_{23}B_6$ 의 회절상이 결정화온도 이상의 온도에서 열처리에 의하여 소멸되어 α -Fe(Co) 회절상만이 존재한다. $x=2, 6$ 의 경우도 이와 같은 경향이다. 또한 Fig. 2 (b)는 $y=3$ 의 경우로 열처리전의 비정질상이 결정화온도 이상의 온도에서 열처리에 의하여 결정화되어 α -Fe(Co) 상만이 존재하며 $650^\circ C$ 에서 열처리하면 α -Fe(Co) 이외에 Fe-B 화합물의 회절상이 나타난다. $y=5$ 의 시료도 Fig. 2 (b)와 같은 경향을 나타낸다. α -Fe(Co) 회절상에서부터 scherrer 식[7]에 의하여 열처리온도에 따른 결정립의 평균크기를 구하면 $y=9$ 의 경우를 제외한 다른 조성의 합금은 $450^\circ C$ 에서 $600^\circ C$ 의 온도범위에서 약 10 nm 에서 20 nm 의 크기를 가지는 미세결정립이 생성되었음을 알 수 있다. $x=4, 6$ 의 경우에 $x=2$ 의 경우보다 평균결정립크기가 작고 두 조성의 결정립 크기 차가 적은 것으로 보아 Nb의 함유량은 4%가 적당하고, Al의 경우는 $y=9$ 를 제외한 다른 조성에서 결정립크기의 차이가 크게 나타나지 않은 것으로 미루어 보아 결정립성장에 무관하다고 판단된다. 한편 $y=9$ 의 경우 열처리전 거의 결정화되어 있어 열처리온도가 증가하면서 결정립성장이 일어남을 알 수 있다. Fig. 3은 $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_yB_{21-y}Nb_4$ ($y=3, 5, 7, 9$)의 온도에 따른 포화자화의 변화를 조사한 결과이다.

Fig. 3에서 $y=9$ 의 경우를 제외하고 온도의 증가에 따라 자화가 급격히 감소하는 온도가 나타나며 이는 비정질의 큐리온도로 판단된다. 한편 큐리온도보다 높은 온도에서 다시 자화가 급격히 증가하는데 이 온도가 비정질상의 결정화로 인한 α -Fe(Co)의 생성에 기인하는 것으로 판단된다. 냉각시 곡선은 α -Fe(Co)의 자화의 온도의존

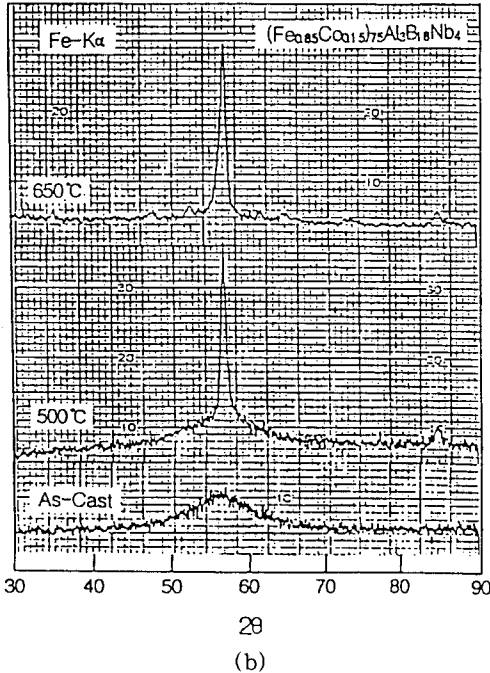
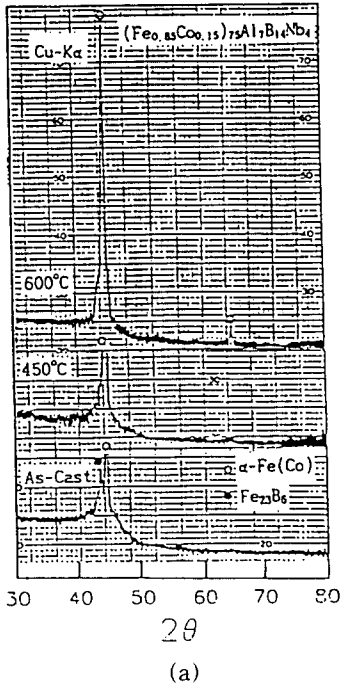


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of (a) $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{14}\text{Nb}_4$ and (b) $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_3\text{B}_{18}\text{Nb}_4$ alloys as a function of annealing temperature.

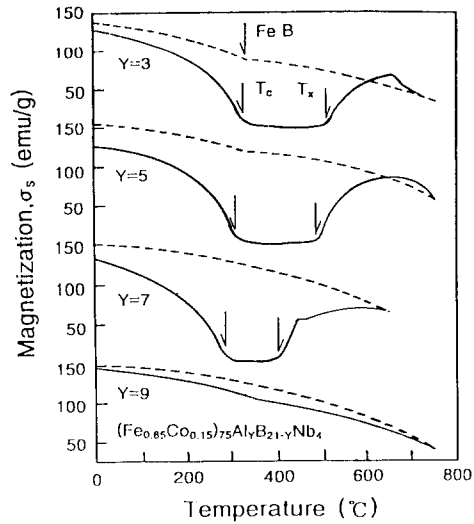
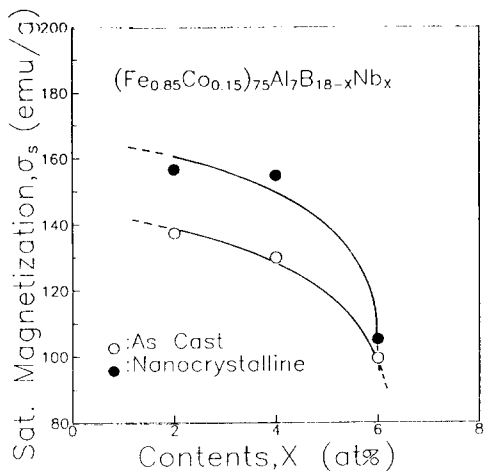


Fig. 3 Saturation magnetization of $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_\gamma\text{B}_{21-\gamma}\text{Nb}_4$ alloys as a function of temperature.

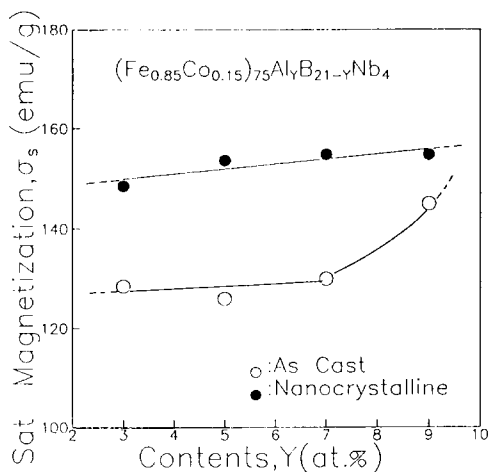
성을 보여주는 것으로 냉각과 함께 일정하게 증가한다. 그러나 $y = 3, 5$ 의 경우는 냉각 중에 FeB의 큐리온도로 알려진 325 °C에서 약간의 굴곡을 보이는 것으로 보아 700 °C까지 가열할 때 FeB가 생성된 것으로 판단된다. $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{18-x}\text{Nb}_x$ ($x = 2, 4, 6$)의 경우도 이와 경향은 비슷하고 결정화온도와 큐리온도에서 약간의 차이를 보인다. Fig. 4는 포화자화의 조성에 따른 변화와 함께 열처리후와 열처리전의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 4(a)에서 포화자화는 열처리전이 $x = 2$ 일때 137.4 emu/g, $x = 4$ 일때 130.0 emu/g 그리고 $x = 6$ 일때 99.4 emu/g이나 열처리 후는 $x = 2$ 일때 156.6 emu/g, $x = 4$ 일때 154.8 emu/g 그리고 $x = 6$ 일때 105.2 emu/g으로 Nb이 증가할수록 감소한다. 이 결과로부터 B보다 Nb이 포화자화를 감소시키는 원소임을 알 수 있다. 한편 Fig. 4 (b)에서 $y = 3, 5, 7$ 일 경우 열처리 전이 조성에 관계없이 포화자화값이 약 130 emu/g내외 이고 열처리 후에도 각각 148.4 emu/g, 153.6 emu/g, 154.8 emu/g인 것으로 보아 Al과 B은 포화자화에 미치는 영향이 거의 같은 것으로 판단된다. $y = 9$ 는 열처리 전 포화자화가 145 emu/g에서 열처리후 154.7 emu/g으로 조금밖에 증가하지 않았는데 이것은 Fig. 1 (b)의 결과로 보아 다른 시료에 비하여 대부분 $\alpha\text{-Fe(Co)}$ 의 결정이 생성되었기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 5는 $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{14}\text{Nb}_4$ 의 열처리 온도에 따른 투자율의 변

화를 조사한 결과이다.



(a)



(b)

Fig. 4 Saturation magnetization of (a) $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_7B_{18-x}Nb_x$ alloys and (b) $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_7B_{21-y}Nb_x$ alloys.

Fig. 5에서 $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_7B_{14}Nb_4$ 합금의 투자율은 열처리온도가 증가함에 따라 서서히 증가하다가 결정화 온도 근처인 450 °C에서 최고치 11000으로 급격히 증가하고, 그 이상의 온도에서 열처리하면 오히려 감소한다. $x = 2, 6$ 및 $y = 3, 5$ 의 경우도 Fig. 5와 같은 경향을 나타내며 투자율의 구성에 따른 변화는 Fig. 6과 같다. Fig. 5에서 결정화 온도보다 낮은 온도에서 열처리할 경우 투자율이 서서히 증가하는 것은 냉응용고시 발생한 재료의

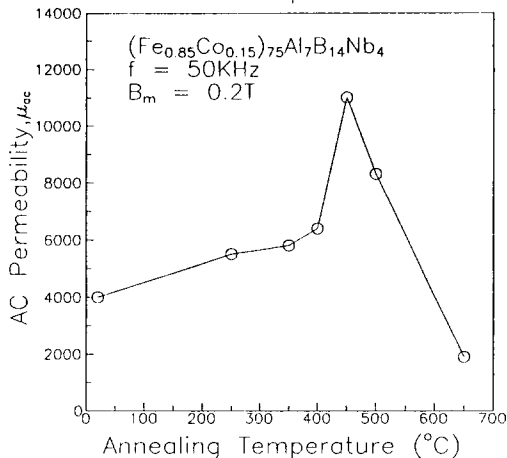


Fig. 5 AC initial permeability of $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_7B_{14}Nb_4$ alloy as a function of annealing temperature.

잔류응력의 소멸로 인한 항자력의 감소 때문으로 사료되며, 한편 결정화 온도 이상의 열처리에서 투자율의 급격한 증가는 미세결정립이 형성되어 그 크기가 약 10 ~ 15 nm의 범위에 있게 되어 G. Herzer[8]의 보고에서와 같이 결정자기이방성의 무질서화 때문인 것으로 고찰된다. Fig. 6은 초투자율의 구성에 따른 변화와 열처리전과 열처리후의 변화를 조사한 결과이다.

Fig. 6(a)에서 투자율의 최고치는 $x = 2, 6$ 의 경우 최적열처리 온도 400 °C와 450 °C에서 각각 10000, 11000이고, Fig. 6(b)에서 $y = 3$ 의 경우 최고치는 10700, $y = 5, 7$ 의 경우 11000 정도를 보이며 최적열처리 온도는 Al의 함유량이 증가함에 따라 감소하여 각각 550 °C, 500 °C 및 450 °C이다. 한편 $y = 9$ 의 경우는 투자율의 급격한 증가는 없고 단지 400 °C까지 서서히 증가하여 최고치인 약 7000 정도까지 증가한 뒤 다시 서서히 감소한다. Fig. 7은 $(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{75}Al_7B_{14}Nb_4$ 합금의 열처리 온도에 따른 항자력의 변화를 조사한 것이다.

Fig. 7에서 열처리 온도에 따른 항자력의 변화는 Fig. 5에서 투자율의 변화와 정반대의 경향을 나타낸다. 즉 투자율이 최고치를 나타내는 온도인 450 °C에서 항자력은 최저치를 나타낸다. $x = 2, 6$ 의 경우와 $y = 3, 5$ 의 경우도 같은 경향을 나타낸다. 항자력을 일의적으로 설명하기는 곤란하지만 일반적으로 내부응력, 자왜 및 결정자기이방성상수, K에는 비례하고 포화자화에는 반비례하는 것으로 알려져 있다. 따라서 Fig. 7에서 열처리에 따른 항자력의 감소는 열처리에 의한 내부응력의 제거와 포화자화

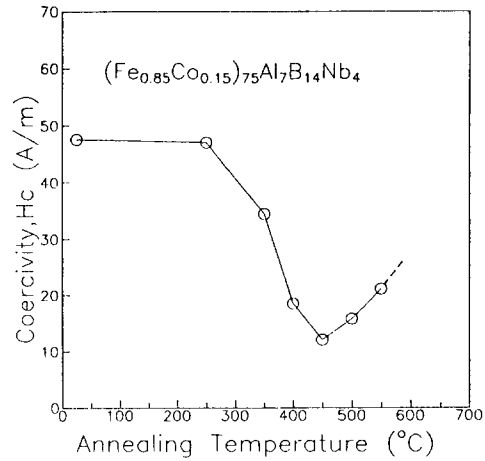
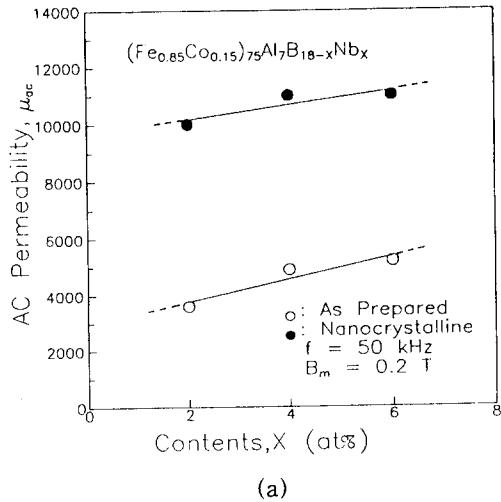


Fig. 7 Coercive force of $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{14}\text{Nb}_4$ alloy as a function of annealing temperature.

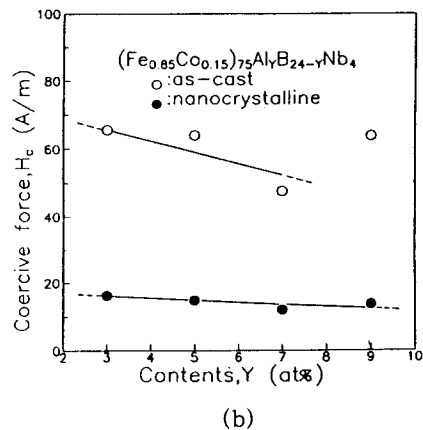
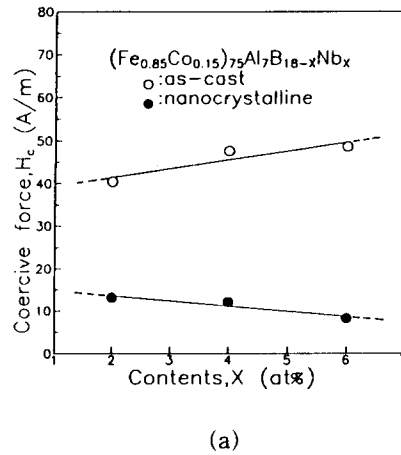
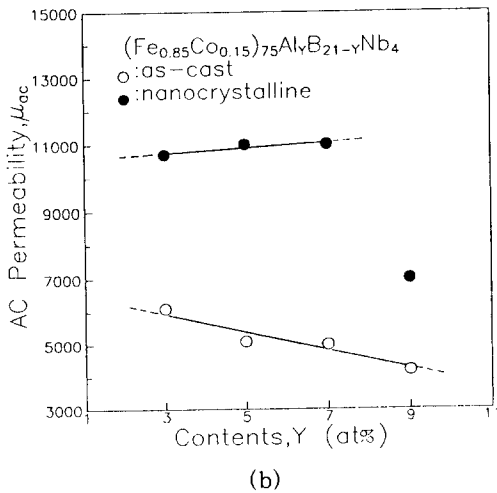


Fig. 6 AC initial permeability of (a) $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{18-x}\text{Nb}_x$ and (b) $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{21-y}\text{Nb}_4$ alloys.

의 증가 및 초미세결정립의 형성에 따른 결정자기이방성의 무질서에 기인한다고 생각된다. Fig. 8은 $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{18-x}\text{Nb}_x$ ($x = 2, 4, 6$)과 $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{21-y}\text{Nb}_4$ ($y = 3, 5, 7, 9$)의 조성에 따른 항자력의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 8에서 항자력은 투자율과 반대로 열처리전보다 최적조건에서 열처리 후에 1/2 이하로 감소하여 Fig. 8(a)에서 $x = 2$ 일때 13.1 A/m, $x = 4, 6$ 의 경우는 각각 12.1 A/m 및 8.23 A/m를 보이며 Nb이 증가하면서 자왜가 점차 줄어들어 조금씩 감소하는 것으로 사료된다. Fig. 8(b)는 $y = 3$ 일때 16.3 A/m, $y = 5, 7$ 의 경우는

Fig. 8 Coercive force of (a) $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{18-x}\text{Nb}_x$ and (b) $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{21-y}\text{Nb}_4$ alloys.

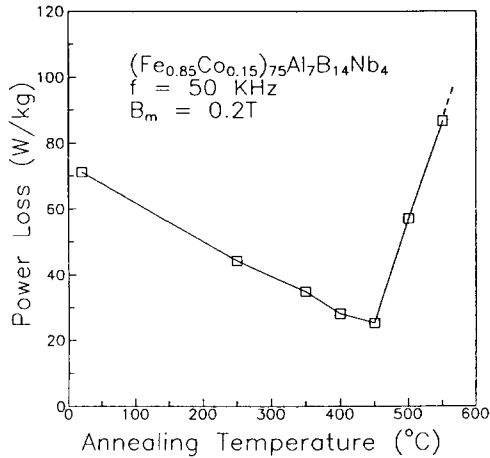
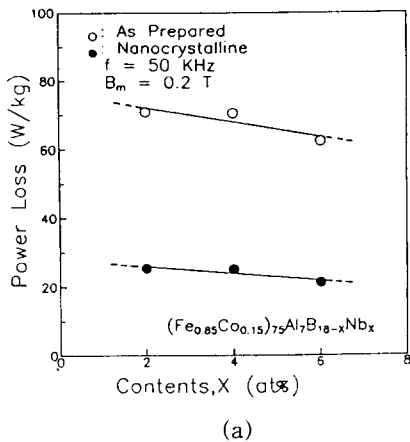
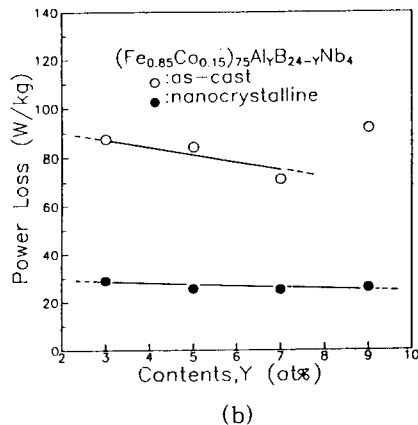


Fig. 9 Power loss of $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{14}\text{Nb}_4$ alloy as a function of annealing temperature.



(a)



(b)

Fig. 10 Power Loss of (a) $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{18-x}\text{Nb}_x$ and (b) $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{24-y}\text{Nb}_y$ alloys.

각각 14.9 A/m와 12.1 A/m 그리고 $y=9$ 의 경우는 13.7 A/m를 나타낸다. 이로 미루어 볼때 Al의 양이 증가하면 결정립크기에 영향을 주어 항자력이 감소하는 것으로 판단된다. $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{14}\text{Nb}_4$ 의 열처리 온도에 따른 철손의 변화를 조사한 결과는 Fig. 9와 같다.

Fig. 9에서 $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{14}\text{Nb}_4$ 합금의 열처리 온도에 따른 철손의 변화는 Fig. 5의 투자율과는 정반대의 경향을 나타내고, Fig. 7의 항자력과는 같은 경향을 나타낸다. $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{14}\text{Nb}_4$ 합금에서 손실의 최저치는 항자력이 최소치를 나타내는 열처리 온도에서 최저치인 25.2 W/kg이다. $y=9$ 일 경우를 제외한 다른 조성의 시료도 위 Fig. 9와 같은 경향이다. 이러한 결과는 열처리 온도에 따른 투자율과 항자력의 변화에 관한 고찰에서와 같은 이유로 설명이 가능하다. Fig. 10은 조성에 따른 철손의 변화를 조사한 결과이다.

철손의 경우도 역시 항자력과 마찬가지로 열처리전보다 열처리후 초미세결정립이 형성되고 나면 F이하로 감소하고 있으며, $x=2,4,6$ 의 경우가 각각 25.5 W/kg, 25.2 W/kg, 21.3 W/kg이고 $y=3,5,9$ 의 경우는 각각 28.9 W/kg, 25.6 W/kg, 26.0 W/kg인 것으로 미루어보아 합금원소의 변화에 따라 민감하게 변화하지 않는 것으로 판단된다.

IV. 결 론

(Fe, Co)-B-Al-Nb합금의 초미세결정립 형성가능성을 조사한 후 자기특성의 조성 및 열처리온도 의존성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_7\text{B}_{18-x}\text{Nb}_x$ ($x=2, 4, 6$ at.%) 합금과 $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{75}\text{Al}_y\text{B}_{21-y}\text{Nb}_4$ ($y=3, 5, 7, 9$ at.%) 합금중 9 at.% Al일 경우를 제외하고 평균 결정립크기가 약 10 ~ 15 nm정도인 초미세결정립합금의 제작이 가능하다.
- 2) 포화자화는 결정화 후에 증가하며 Nb의 증가에 따라 감소하고 Al의 증가에 따른 영향은 극히 적다. 최고치는 열처리후 2 at.% Nb의 경우에 156.6 emu/g 이고 4 at.% Nb의 경우는 154.8 emu/g으로 2 at.% Nb의 경우와 거의 같다.
- 3) 주파수 50 kHz에서 측정된 투자율은 초미세결정립이 형성 되면 열처리전보다 약 2배 정도 증가하여 4 at.% Nb와 6 at.% Nb 그리고 5 at.% Al인 경우에 11000이다.
- 4) 항자력은 초미세결정립합금에서 우수하며 열처리 후에 감소한다. 최저치는 6 at.% Nb일때 약 8.2 A/m이고, 4 at.% Nb의 경우는 약 12.1 A/m이다.

5) 주파수 50 kHz와 Bm이 0.2 T의 조건에서 측정된 교류자기이력손실은 초미세결정립이 형성되면 열처리전보다 약 1/2내외로 감소하며, 6 at. % Nb일때 최저치인 21.3 W/kg이고 4 at. % Nb의 경우도 25.2 W/kg이다.

감사의 글

이 논문은 1994년도 교육부 학술연구 조성비(신소재 분야)에 의하여 연구 되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., **64**, 6044(1988).

[2] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, L1729(1991).

[3] 조용수, 김윤배, 김창석, 김택기, 한국자기학회지, **3**, 190(1993).

[4] K. Inomata, T. Kobayashi, M. Hasegawa, and T. Sawa, J. Magn. Magn. Mater., **31-34**, 1577 (1983).

[5] Z. Kaczkowski and M. Müller, J. Magn. Magn. Mater., **112**, 320(1992).

[6] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Pub. Co. Int., 1978, pp. 102

[7] G. Herzer, J. Magn. Magn. Mater., **112**, 258 (1992).

Magnetic Properties of (Fe, Co)-Al-B-Nb Nanocrystalline Alloys on Composition and Annealing Temperature

D. B. Kang, T. K. Kim

*Department of Metallurgical Engineering,
Chungnam National University, Taejon 305-764*

Y. S. Cho

*Korea Research Institute of Standards and Science
Taedok Science Town, Taejon 305-626*

(Received 13 January 1995)

(Fe_{0.85}Co_{0.15})₇₅Al₇B_{18-x}Nb_x (x = 2, 4 and 6 at%) and (Fe_{0.85}Co_{0.15})₇₅Al_yB_{21-y}Nb₄ (y = 3, 5, 7, 9 at%) alloys were prepared by a single-roll quenching method. Microstructure and magnetic properties of the alloys such as saturation magnetization, initial permeability, coercive force and power loss have been investigated as functions of composition and annealing temperature. Nanocrystallines are obtained by annealing of as-prepared amorphous alloys in all compositions except the alloy of 9 at% Al. Saturation magnetization increases after annealing and, decreases with Nb content. However, Al and B affects the saturation magnetization insignificantly. Initial permeability of nanocrystallized alloy at 50 kHz is improved more than twice compared to that of the as-prepared alloy. Coercive force and core loss reach less than half after annealing.