

## Fe-Si-B-Ni 비정질 합금의 어닐링에 관한 연구

김신우<sup>†</sup> · 송용설\* · 백무흠\*

호서대학교 신소재공학전공

\*(주)아모텍

### A Study on Annealing of Fe-Si-B-Ni Amorphous Alloy

Shin-Woo Kim<sup>†</sup>, Yong-Sul Song\*, and Mu-Hum Baek\*

Dept. of New Materials Engr., Hoseo University, Asan, Chungnam

\*Amotech, Kimpo, Kyungki

(2003년 8월 20일 받음, 2003년 10월 9일 최종수정본 받음)

**Abstract** A Fe-Si-B-Ni amorphous alloy manufactured by one roll melt-spinning method showed the crystallization temperature difference of a maximum 10°C according to each lot. This temperature difference had a considerable influence on the annealing process to be conducted for obtaining the proper inductance of the alloy. The proper annealing temperature of the alloy was 480°C and the annealing time increased as the crystallization temperature increased. The activation energy measured by Kissinger method increased as the crystallization temperature increased. Therefore, the annealing process must be adjusted by the crystallization temperature difference of the amorphous alloy.

**Key words** amorphous alloy, crystallization temperature, annealing, activation energy, inductance

#### 1. 서 론

일반적으로 비정질 합금은 용융급속을 10<sup>6</sup> °C/s 이상의 급속냉각속도에서 급냉하여 제조하는 것으로 단범위 규칙만을 갖는 비정질 형태여서 보통의 응고시 생기는 편석 등이 거의 발생하지 않는다. 따라서 비정질 합금은 결정질 합금에 비하여 높은 비저항을 가지며 자기이방성이 없고 높은 인장강도와 내부식성을 갖는 여러 가지 장점을 갖는다.<sup>1-5)</sup> 그러나 비정질 합금은 급속냉각에 따른 잔류응력이 존재하는 준 안정상으로 300°C 이상의 온도에서 쉽게 결정화되며 여러 가지 좋은 특성이 감소되는 경향이 있다. 그중에서 Fe-Si-B-Ni 비정질 합금은 높은 포화자속밀도, 낮은 항자력, 고투자율, 높은 결정화온도 등의 장점을 가진 우수한 연자성 재료로서 이미 상용화되어 있다.<sup>6-11)</sup> 특히 이 합금은 고주파영역에서 기존의 Si 강판에 비하여 적은 에너지손실을 보임으로써 소형 전자기부품의 코어재료로 널리 사용되고 있다. 그러나 단롤 멜트스피닝법에 의하여 제조된 Fe-Si-B-Ni 비정질 합금은 제조공정의 여러 가지 변수들, 즉, 냉각률의 표면상태, 노즐의 상태, 노즐과 냉각물의 간극, 분사압력 등의 미소한 변화에 의하여 로트(lot)간에 미소한 특성의 차이가 발생하게 된다. 이러한 비정질 합금의 특성차이에 따라 적절한 인덕턴스의 값을 얻기 위해 행하여지는 어닐링 공정조건, 즉 어닐링 온도와 시간을 로트별로 변경해

야 하는데 많은 시간과 노력이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 로트별로 제조된 비정질 합금의 결정화 온도를 측정하여 결정화 온도의 차이에 따른 어닐링조건을 조사, 분석하였다.

#### 2. 실험 방법

Fe-Si-B-Ni 비정질 합금의 리본은 단롤 멜트스피닝법에 의하여 제조되었으며, 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 로트별 리본의 결정화 온도를 측정하였다. 또한 결정화 활성화에너지를 얻기 위하여 승온속도를 10°C/min, 20°C/min, 30°C/min, 40°C/min로 증가하여 결정화 온도의 변화를 측정하였다. 이렇게 측정된 결정화온도의 차이에 따라 Table 1과 같이 3종류의 로트별 시편을 선정하여 어닐링 실험을 행하였다. 열처리 실험 전에 우선 각 로트별 비정질 리본을 외경 15 mm, 내경 10 mm, 폭 4.5 mm, 두께 1 mm의 토로이달 형태의 코어로 만든 후에 대기 분위기하에서 430°C, 450°C, 480°C의 어닐링 온도를 선택하여 어닐링 실험을 하였으며, 열처리 후 공

**Table 1.** The crystallization temperature of Fe-Si-B-Ni amorphous ribbons according to lot.

Lot No.	T <sub>x</sub> (°C)
1	530.78
2	536.98
3	540.61

<sup>†</sup>E-Mail : swkim@office.hoseo.ac.kr

병을 하였다. 열처리한 시편은 휴렛팩커드의 HP4263B 임피던스 분석장치를 이용하여 100 kHz, 1.0 V, 10 Ts 조건 하에서 인덕턴스의 값을 측정하였다. 이렇게 측정된 인덕턴스값을 바탕으로 결정화 온도에 따른 어닐링 온도 및 시간에 대한 관계를 분석하였다. 또한 시편의 결정화 상태를 XRD를 이용하여 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Table 1은 10°C/min의 승온속도로 시차주사열량계를 이용하여 측정된 로트벨 Fe-Si-B-Ni 비정질 합금의 결정화 온도를 보여주고 있으며 비정질합금의 조성은  $Fe_{79.7}Si_{9.2}B_{9.7}Ni_{1.4}$  이었다. 멜트스피닝법의 로트벨 여러 가지 제조공정, 즉 분사압력, 노즐과 드럼사이의 간격, 용탕의 온도, 노즐의 상태 등의 미소한 차이에 기인하여 최대 결정화 온도와 최소 결정화 온도의 차이가 대략 10°C 정도로 어닐링 공정에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 제조된 비정질 리본을 소형 전자부품의 코어재료로 사용되기 위해서는 일반적으로 주조된 상태로는 사용할 수 없고, 적절한 어닐링 처리하여 요구되는 인덕턴스의 값을 얻어야 한다. 어닐링 열처리의 정도에 따라서 급속응고시에 생긴 잔류응력이 감소하고 비정질의 결정화가 점진적으로 이루어지는데 이것에 따라 리본의 인덕턴스의 값도 감소하는 경향을 보인다. Fig. 1은 결정화 온도가 530.78°C인 시편을 430°C에서 어닐링한 시편의 XRD 결과로서 비정질 리본으로부터  $\alpha$ -Fe상의 석출하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2, 3, 4는 각 결정화 온도의 시편을 430°C, 450°C, 480°C의 3가지 온도에서 어닐링한 실험결과를 보여준다. 각 어닐링 온도에서 어닐링 시간이 증가함에 따라 초기에는 인덕턴스의 값이 급격히 감소하고 후기에는 점진적으로 감소하는 경향을 보였다. 한편 어닐링 온도가 조금만 증가해도 어닐링 시간이 크게 단축되는 것을 알 수 있으며, 현장의 생산성을 고려할 때 480°C의 어닐링 온도가 가장 적합한 것으로 나타났다. Fig. 5는 480

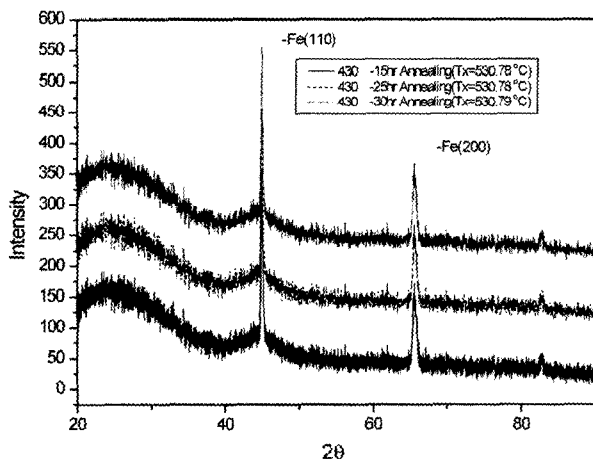


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Fe-Si-B-Ni amorphous alloy annealed at 430°C.

°C의 어닐링 온도에서 결정화 온도의 차이에 따른 인덕턴스의 변화를 보여준다. 결정화 온도가 증가함에 따라 같은 인덕턴스의 값을 얻는데 걸리는 어닐링 시간이 증가하는 것을 알 수 있으며, 이것은 결정화온도가 증가하

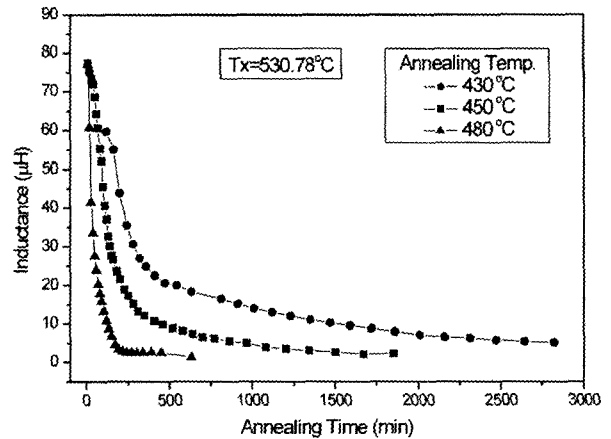


Fig. 2. Effect of annealing temperature of Fe-Si-B-Ni amorphous ribbon of  $T_x = 530.78^\circ\text{C}$  on inductance.

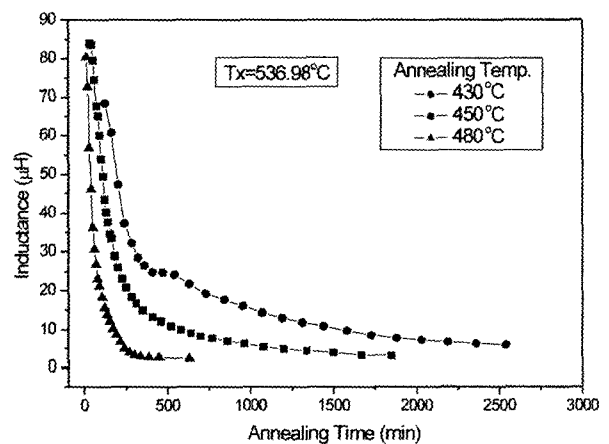


Fig. 3. Effect of annealing temperature of Fe-Si-B-Ni amorphous ribbon of  $T_x = 536.98^\circ\text{C}$  on inductance.

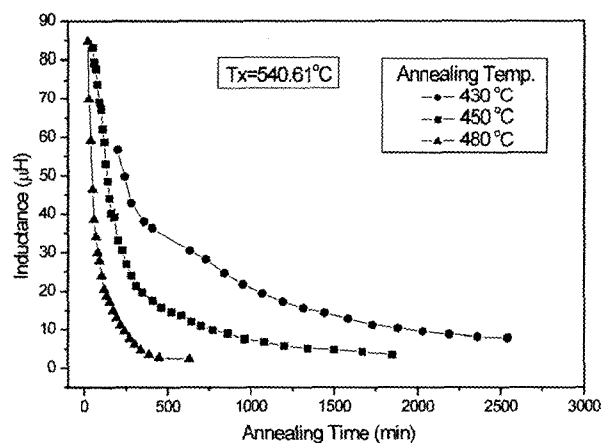


Fig. 4. Effect of annealing temperature of Fe-Si-B-Ni amorphous ribbon of  $T_x = 540.61^\circ\text{C}$  on inductance.

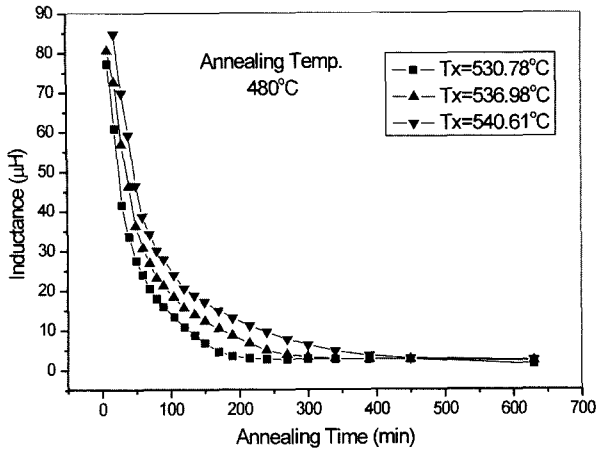


Fig. 5. Effect of the crystallization temperature of Fe-Si-B-Ni amorphous ribbon annealed at 480°C on annealing time.

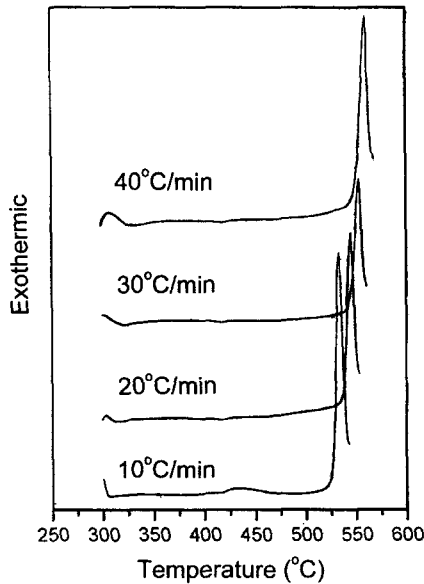


Fig. 6. DSC curves of lot 1 sample for various heating rates.

면 비정질 리본으로부터 α-Fe의 결정화가 잘 일어나지 않기 때문인 것으로 보인다. Fig. 6은 시차주사열량계를 이용하여 측정한 로트1 샘플의 승온속도의 증가에 따른 DSC 곡선의 이동을 보여주며 Table 2는 이렇게 측정한 결정화 온도의 데이터를 정리한 것이다. 이 결과로부터 Kissinger 방법을 이용하여 다음과 같이 결정화 온도의 증가에 따른 로트별 결정화 활성화에너지를 구할 수 있었다.<sup>12)</sup>

$$\frac{d\{\ln P/(T_x^2)\}}{d(1/T_x)} = \frac{E}{R}$$

여기서  $T_x$ 는 결정화 온도,  $P$ 는 승온속도(K/min),  $R$ 는 기체상수,  $E$ 는 활성화 에너지를 나타낸다. 위의 식으로부터 결정화 온도가 530.78°C인 시편은 318 KJ/mol, 536.98°C인 시편은 336 KJ/mol, 540.78°C인 시편은 343

Table 2. Effect of heating rate on the crystallization temperature of Fe-Si-B-Ni amorphous ribbons.

Lot No.	Heating Rate (°C/min)	$T_x$ (°C)
1	10	530.78
	20	542.26
	30	548.55
	40	554.16
2	10	536.98
	20	547.45
	30	554.36
	40	558.78
3	10	540.61
	20	551.29
	30	558.19
	40	562.77

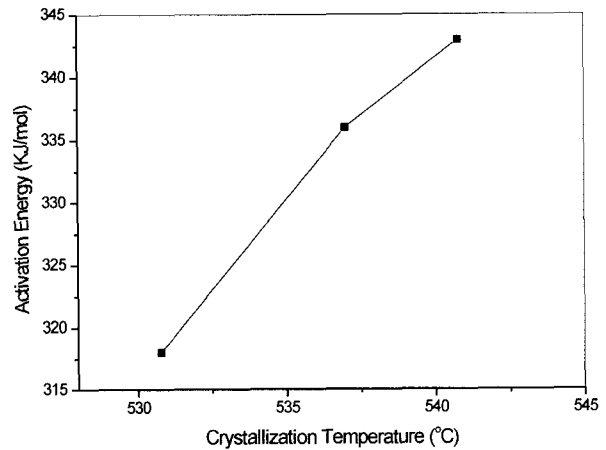


Fig. 7. Variation of the crystallization activation energy according to the crystallization temperature of Fe-Si-B-Ni amorphous ribbon.

KJ/mol의 활성화 에너지가 얻어졌으며, 결정화 온도가 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있었다. 즉, 결정화 온도의 증가에 따라 어닐링 시간이 증가되는 것은 활성화 에너지의 증가에 기인하는 것으로 해석된다. Fig. 7은 결정화 온도에 따른 활성화 에너지의 변화에 대한 결과를 보여주며 다음과 같은 근사적 직선 관계식이 얻어졌다.

$$\text{Activation Energy} = -1029 + 2.54 T_x$$

#### 4. 결 론

단롤 멜트스피닝법에 의하여 제조된 Fe-Si-B-Ni 비정질 합금은 제조공정의 여러 가지 변수의 미소한 변화에 기인하여 로트간 최대 10°C의 결정화 온도 차이가 존재하였다. 적절한 인덕턴스의 값을 얻기 위해 행하여지는 어닐링 공정조건을 결정하는데 결정화 온도가 매우 중요한 변수로 판명 되었다. 어닐링 시간이 증가함에 따라 초

기에는 인덕턴스의 값이 급격히 감소하고 후기에는 점진적으로 감소하는 경향을 보였다. 또한 비정질 합금의 결정화 온도가 증가함에 따라 어닐링 시간이 증가하였으며, 이것은 결정화 활성화에너지의 증가에 기인한다.

### 감사의 글

본 연구는 호서대학교와 (주)아모텍의 공동연구로 수행되었으며 호서대학교의 연구비 지원에 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. S. Takayama, *J. Mater. Sci.*, **38**, 41 (1979).
2. H. Jones and C. Suryanarayana, *J. Mater. Sci.*, **8**, 705 (1973).
3. H. Jones, *Rep. Prog. Phys.*, **36**, 1423 (1973).
4. H. Chung and S. Sastri, *Metall. Trans. A*, **8A**, 1063 (1977).
5. T. Masumoto and R. Maddin, *Acta Met.*, **19**, 725 (1971).
6. Y. I. Chang, J. Y. Kim and Y. S. Song, *J. Kor. Magn. Soc.*, **10**(1), 1 (2000).
7. C. S. Tsai, B. J. Li, K. L. Jean and C. S. Lin, *J. Appl. Phys.*, **67**(9), 5586 (1990).
8. T. Masumoto and R. Maddin, *Mater. Sci. Eng.*, **19**, 1 (1975).
9. H. S. Chen and J. T. Krause, *Scripta Metall.*, **11**, 761 (1977).
10. F. E. Luborsky, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-11**, 1644 (1975).
11. H. Karamon, *J. appl. Phys.*, **63**, 4306 (1988).
12. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).