

용탕인출법으로 제조한 퍼말로이 박판의 Si 함량이 미세조직 및 자성특성에 미치는 영향

임경목* · 강주석* · 박찬경* · 남궁정** · 김문철**

(2004년 5월 13일 접수)

Effect of Si Addition on Microstructure and Magnetic Properties of Permalloy Fabricated by Melt Drag Casting

K.M.Lim, J.S.Kang, C.G.Park, J. Namkung and M.C.Kim

Abstract

Permalloys were successfully fabricated by melt drag casting in the present study, and their microstructure and consequent magnetic properties have been investigated as a function of Si content. In order to understand the relationship between magnetic properties and Si content, microstructure and texture were observed and phase analysis were performed by TEM. The effective permeability went through a maximum value at 2% Si and then decreased with increasing Si content. Increasing Si content enlarged grain size, which resulted in improvement of permeability. However, over-added Si caused the formation of Ni₃Fe order phase so that 5% Si added permalloys had the smallest permeability.

Key Words : Permalloys, Melt Drag Casting, Permeability, Grain Aize, Ni₃Fe Ordered Phase

1. 서 론

Ni-Fe 이원합금 또는 Mo, Cu, Si, Mn 등의 원소가 첨가되는 퍼말로이(permalloy)는 1900년대 초부터 활발한 연구가 진행되어왔으며, 퍼말로이 합금이 가지는 우수한 연자성 특성으로 인하여 전자 기기의 전자파 차폐 뿐 아니라 변압기 등 각종 전자부품에 광범위하게 사용되고 있다.⁽¹⁻²⁾ 특히, 78~80% Ni-Fe 퍼말로이는 타 조성 에 비하여 자기이방성상수 (K_1)과 자기변형상수 (λ)가 거의 0에 가까운 값을 가지며, 이에 따라 매우 높은 투자율을 나타낸다. 이러한 78~80% Ni-Fe 퍼말로이의 투자율은 열처리 조건에 의해서 매우 큰 편차를 나타내게 되는데, 이는 이

조성 부근에서 형성될 수 있는 Ni₃Fe 장범위규칙 격자의 존재 때문이다.⁽³⁾ Ni₃Fe 규칙격자는 자기 이방성을 크게 하여 퍼말로이의 투자율을 낮추는 효과를 가진다. Ni₃Fe 규칙격자의 형성은 열처리 온도, 냉각 조건 등에 의해 결정되므로 퍼말로이 열처리 조건을 최적화하는 것이 매우 중요한 문제이다.

현재까지 퍼말로이는 주로 주괴 주조법(ingot casting)으로 제조되어 왔다. 그러나, 전자부품 등에 사용되는 퍼말로이는 50~300 μ m 정도의 매우 얇은 두께로 제조되어야 하기 때문에 주조 후 열간압연과 냉간압연의 과정이 필수적으로 포함되어야 했다. 따라서, PFC 법(plannar flow casting),⁽¹⁾ 용탕인출법(melt drag casting)

* 포항공과대학교 신소재공학과

** 포항산업과학연구원 신금속연구팀

등 연속주조법을 이용한 퍼말로이 박판의 제조가 연구되어져 왔다.⁽⁴⁻⁵⁾ 특히, 용탕인출법은 주조시 200~300 μm 두께의 얇은 퍼말로이 스트립의 제조가 가능함으로써 기존 공정 중 열간 압연 또는 열간 압연과 냉간압연 모두를 생략할 수 있다는 장점이 있다.⁽⁵⁻⁶⁾

본 연구진의 연구결과, Ni-Fe 이원계 합금은 약 4°C 정도의 매우 좁은 머시존 (mush zone)을 가지고 있어 용탕인출법을 이용한 주조시 불안정한 특성을 나타내었으며, Si의 첨가는 주조성을 크게 향상시켜 안정적인 퍼말로이 박판의 제조를 가능하게 하였다.⁽⁷⁾ 따라서, 본 연구에서는 Si 첨가가 퍼말로이 박판의 미세구조에 미치는 영향을 살펴보고, 이러한 미세구조적인 변화와 자성특성의 상관관계를 확인해 보고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 기존에 상용화되어 있는 79Ni-Fe퍼말로이 합금을 기본으로 하여 Table 1과 같이 Si의 함량을 1~5%까지 변화 시킨 퍼말로이 합금을 제조하였다.

Table 1 Chemical compositions of permalloys used in the present study

	Ni	Fe	Mo	Si
A	79	16	4	1
B	79	19	-	2
C	79	16	-	5

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 용탕인출 주조기의 개략도를 나타낸다. 용탕 주조 온도는 1580°C, 주조 속도는 약 2m/sec으로 제조하였다. 제조된 퍼말로이 박판은 균질화 열처리 및 냉간 압연을 거친 후, 1000, 1100, 1200°C에서 각각 3시간동안 소둔 열처리 하고, 자성특성 평가 및 미세구조 관찰을 수행하였다. 퍼말로이 박판의 투자율을 B-H meter (IWATA-SY8216)를 사용하였으며, 미세조직 및 상분석은 광학 현미경(OM), 주사전자 현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM) 등을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

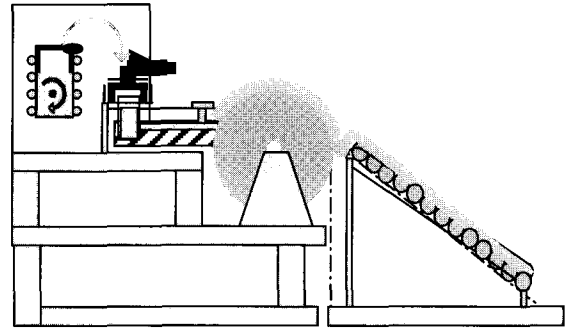


Fig. 1 Schematic diagram of melt drag casting facilities

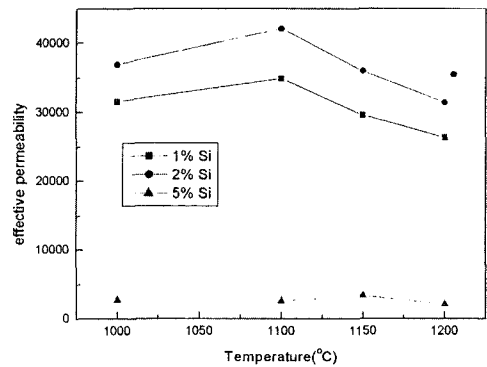


Fig. 2 Effective permeability of permalloys depending on Si contents and annealing temperature

Fig. 2는 Si 함량 및 소둔열처리 온도에 따른 퍼말로이 박판의 투자율 (effective permeability) 변화를 나타낸다. 동일한 열처리 온도에서, 2%의 Si가 첨가된 퍼말로이 박판이 가장 높은 투자율을 나타내었으며, 5%의 Si가 첨가된 경우에는 투자율이 크게 감소하였다. 또한, 소둔 열처리 온도의 경우에는 합금의 종류에 상관없이 1100°C에서 열처리한 퍼말로이 박판의 투자율이 가장 높은 값을 나타내었으며, 1000°C와 1200°C 소둔 열처리 온도에서는 투자율의 감소가 나타났다. 이러한 결과로부터, 2% Si 첨가 및 1100°C에서 소둔 열처리가 최적의 퍼말로이 박판 제조 조건으로 결정되었으며, 이 합금계의 경우에는 비자성원소인 Si가 일부 첨가되었음에도 비교적 우수한 투자율을 나타내었다.

Fig. 3은 가장 우수한 자성특성을 나타내었던 1100°C에서 소둔열처리한 퍼말로이 박판의 Si 함량 변화에 따른, 미세조직의 변화를 나타낸다.

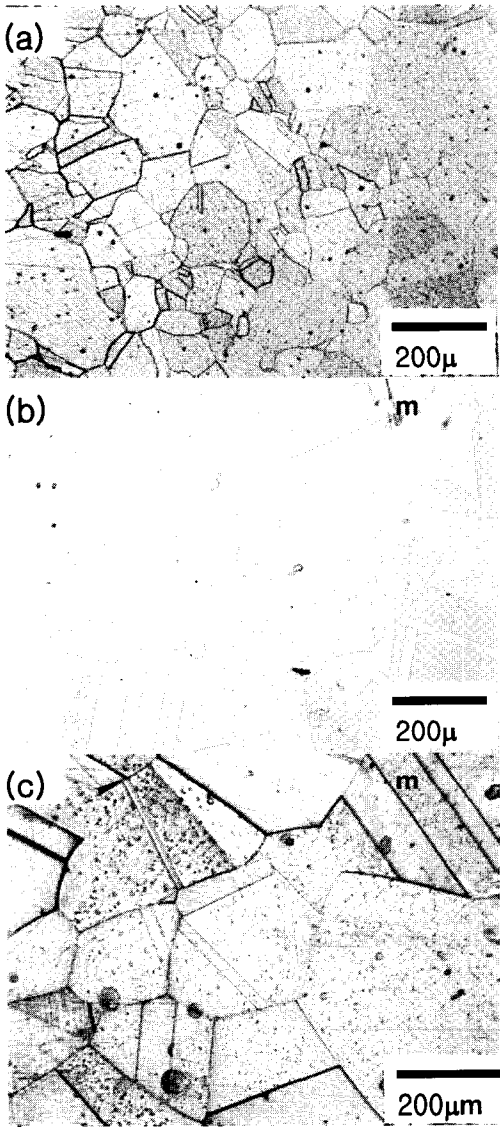


Fig. 3 Optical microstructure of permalloys after annealing at 1100°C; (a) 1% Si, (b) 2% Si and (c) 5% Si

소둔 열처리 중 재결정 및 결정립 성장으로 인하여 냉간압연의 특징적인 방향성을 가진 결정립은 관찰되지 않았다. Si 함량의 증가에 따라 평균 결정립 크기는 약 80μm(1% Si)에서 약 126μm(5% Si)까지 점진적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 주조된 시편 또한 Si 함량의 증가에 따라 결정립 크기가 증가하는 Fig. 3 과 동일한 경향을 나타내었으나, 그 원인에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다. 또한, 소둔 쌍

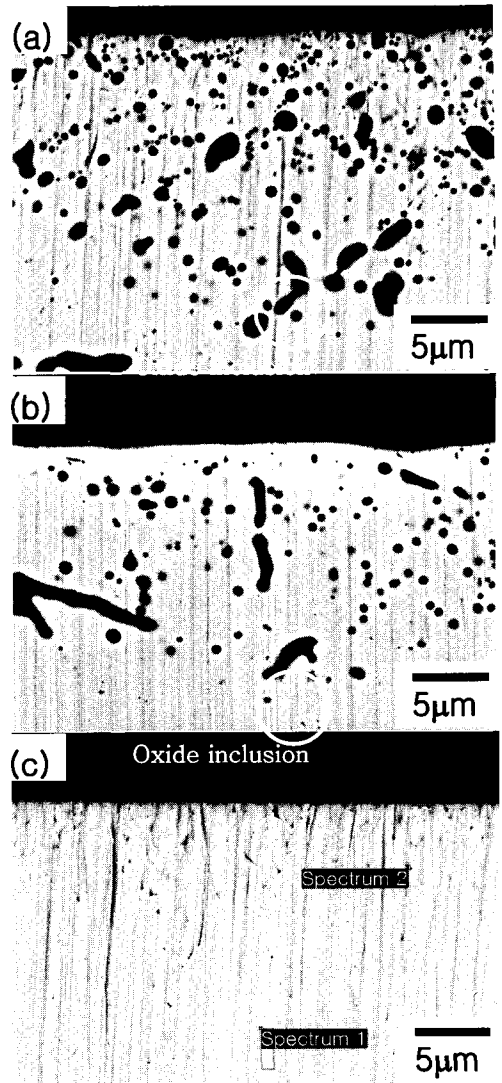


Fig. 4 Oxide inclusions of permalloys after annealing at 1100°C; ; (a) 1% Si, (b) 2% Si and (c) 5% Si

정의 존재가 관찰되었으나, Si의 함량에 따라 그 차이가 크지는 않았다.

결정립계는 자구의 이동 및 회전에 대한 장벽으로 작용하므로, 연자성 금속재료의 자화에 큰 영향을 미친다. 따라서, 결정립의 크기, 즉 결정립계의 존재 빈도는 연자성 금속재료의 투자율과 가장 밀접한 관계를 가지는 요소라고 할 수 있다.⁽⁸⁾ 즉, 결정립의 크기가 클수록 투자율이 증가하는 것이 일반적인 현상이다. Fig. 3에서 소둔 열처리 후 결정립의 크기는 Si 함량

의 크기가 증가에 따라 증가하였다. 이를 Fig. 1의 투자율 변화와 비교하여 보면, 2%이하의 Si가 첨가된 경우에는 결정립의 크기와 투자율의 변화가 잘 일치하고 있으나, 2% 이상의 Si이 첨가된 경우에는 결정립이 증가하였음에도 투자

율이 크게 감소하였다. 특히, 대기중에서 주조가 이루어지는 용탕인출법의 특성상, 필연적으로 존재하게 되는 퍼말로이 박판의 표면 개재물을 분석한 Fig. 3의 결과를 보면 이러한 모순점이 분명하게 드러난다. Fig. 4에서 퍼말로이 박판은 표면부에 EDS 측정결과 산화물인 것으로 판명된 개재물을 포함하고 있었다. 이러한 산화물의 존재 또한 결정립계와 같이 재료의 자화를 방해하여 투자율의 크기를 감소시키는 요소이다. Fig. 4 (a)에서 2% Si가 첨가된 퍼말로이 박판에 다량의 산화물이 포함되어 있는 반면, 5% Si이 첨가된 경우에는 산화물의 존재가 거의 발견되지 않았다. 이러한 결과는 결정립의 크기가 클수록, 개재물의 포함정도가 적을수록 투자율의 크기가 증가하는 일반적인 현상과는 차이나는 것으로서, 미세구조의 변화만으로 2% Si과 5% Si의 첨가시 나타나는 자성특성의 변화를 설명하기에는 어려움이 있었다.

앞서 서론 부분에서 언급한 바와 같이 79%Ni-Fe의 조성 부분은 Ni_3Fe 규칙격자의 형성이 가능한 조성이며, Ni_3Fe 규칙격자의 형성 여부는 퍼말로이 박판의 투자율에 큰 영향을 미치는 요소이다.⁽³⁾ 따라서, 본 연구에서는 투과전자현미경을 이용하여 퍼말로이 박판의 상분석을 수행하였다.

Fig. 5는 Si 함량에 따른 투과전자현미경으로 관찰한 퍼말로이 합금의 미세구조를 나타낸다. 1%와 2%의 Si가 함유된 경우에는, 두 합금 사이에 미세구조의 차이가 크게 발견되지 않았으며, 회절도형의 분석결과, (Fe, Ni) 고용체가 형성되었다. (Fig. 5 (a), (b)) 그러나, 5%의 Si가 함유된 경우에는, 다른 두 합금계와는 달리 규칙격자의 특징적인 APB (anti-phase boundary)가 분명하게 관찰되었으며, 회절도형의 분석결과에서도 장범위 규칙격자의 회절도형 (superlattice weak peak)이 발견되어 Ni_3Fe 규칙격자가 광범위하게 형성되었음을 알 수 있었다. Ni_3Fe 규칙격자는 퍼말로이의 자기이방성을 매우 크게 하여 투자율을 급격하게 감소시킨다.⁽³⁾ 따라서, 같은 조성의 Ni-Fe 계 합금이라도 Ni_3Fe 금속간 화합물이 형성된 경우에는, (Ni,Fe) 고용체로 형성된 합금에 비하여 매우 낮은 투자율을 가지게 된다. Goman'kov 등은 Ni-Fe 합금내의 Ni_3Fe 규칙형성에 영향을 미치는 첨가원소에 관한 연구에서, Ni을 치환하는 원소 중 Si과 Ge이 Ni_3Fe 규칙격

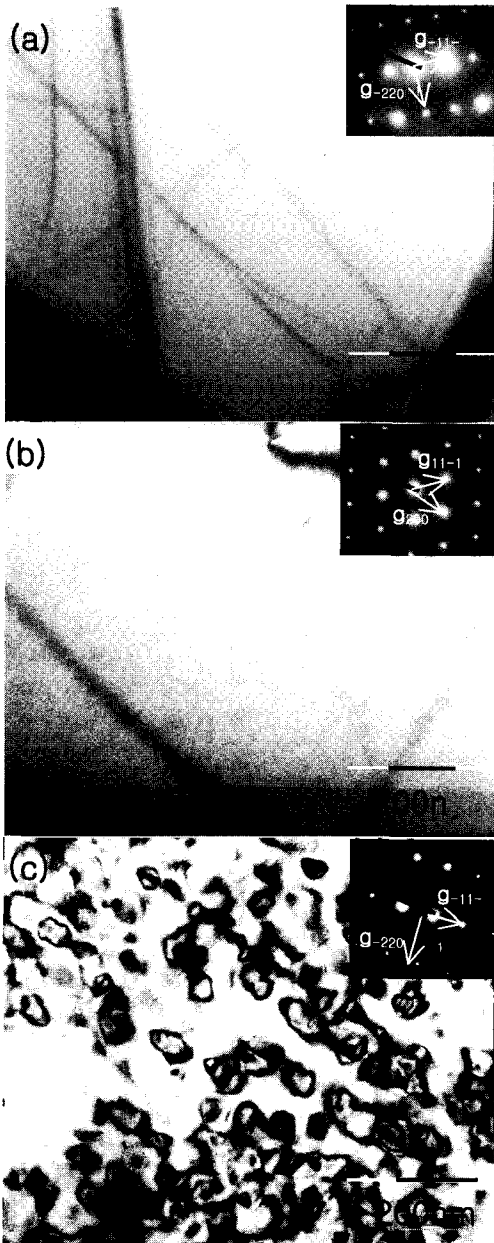


Fig. 5 TEM micrographs showing the microstructure of permalloys depending on Si contents; (a) 1%Si, (b) 2% Si, and (c) 5% Si

자의 형성을 안정화 시키는 대표적인 원소임을 보였다.⁽⁹⁻¹⁰⁾ Si 은 6%이내의 Si 첨가 영역에서 Ni₃Fe 의 광범위 질서도가 Si 의 첨가에 따라 점진적으로 증가한다. 따라서, 5%의 Si 를 함유한 퍼말로이의 경우, 많은 양의 Si 첨가에 의해 규칙격자가 가장 크게 안정화되어 광범위한 Ni₃Fe 규칙격자의 형성이 일어났으며 이에 따라 투자율이 급격히 감소한 것으로 판단되었다. 반면, 1~2% Si 의 첨가시, 1100°C 에서 Ni₃Fe 규칙격자가 형성되지 않은 것은 Ni₃Fe 가 속도론 적으로 매우 형성되기 어려운 상이라는 점에 기인한다. 즉, 앞서 언급한 바와 같이 Si 이 Ni₃Fe 규칙격자의 안정화 원소이기는 하지만, 적은 양의 Si 이 첨가되었을 경우에는 Ni₃Fe 규칙격자의 형성을 위해서 더 높은 온도의 열처리 조건이 필요하다는 것이다. 이러한 점을 확인하고 Fig. 2 에 나타난 2% Si 첨가시, 열처리 온도에 따라 변화하는 투자율의 변화 원인을 알아보기 위해 1000, 1100, 1200°C에서 각각 열처리한 2% Si 첨가 퍼말로이의 미세구조를 광학현미경 및 투과전자현미경을 통하여 관찰하여 보았다.

Fig. 6은 2%의 Si가 첨가된 퍼말로이 합금의 열처리 온도에 따른 광학 현미경 사진 분석 결과이다. 냉간 압연한 시편에 비해 결정립 크기가 증가한 것으로부터 고온 소둔 열처리시 결정 성장이 일어났음을 알 수 있다. 또한 1000°C ~1200°C 범위에서 소둔 온도가 증가함에 따라 결정립 크기가 증가하는 것이 관찰되었으며, 시편 모두에서 소둔 쌍정이 생성되었다. 이들의 집합조직 분석 결과, 전체적인 집합조직의 발달이 미약하였으며, 이러한 경향은 열처리 온도에 상관없이 모든 시편에서 유사하게 나타났다.

이러한 결과는 1100°C 이하의 열처리 온도에서는 열처리 온도 증가에 따라 증가하는 투자율의 변화와는 잘 일치하였다. 그러나, 1100°C 이상의 열처리 온도에서는 결정립의 크기가 가장 컸던 1200°C 에서 열처리한 퍼말로이가 가장 낮은 투자율 값을 나타내었기 때문에 미세조직 및 집합조직의 차이로 1100°C 이상의 열처리 온도에서 나타난 투자율의 변화를 설명하기에는 부족하였으며, 1200°C 열처리 온도에서 Ni₃Fe 규칙격자의 부분적 형성을 예상할 수 있었다.

Fig. 7은 1200°C에서 열처리한 2% Si 첨가 퍼말로이 합금의 투과전자현미경 분석결과이다.

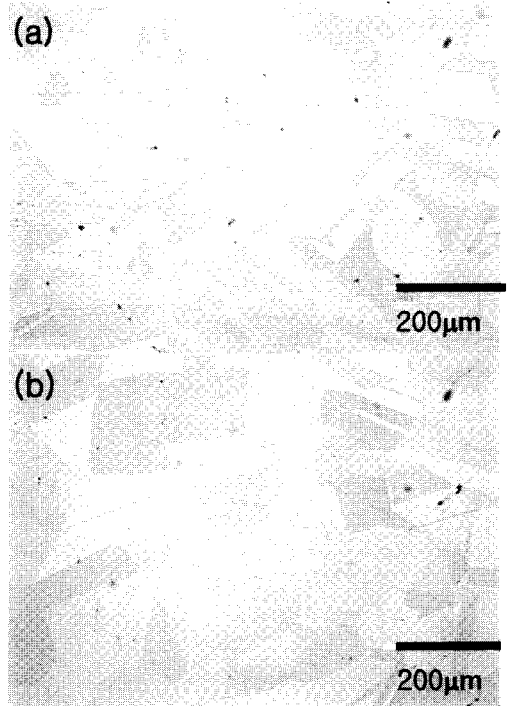


Fig. 6 Optical microstructure of 2%Si permalloys after annealing at (a) 1000°C and (b) 1200°C

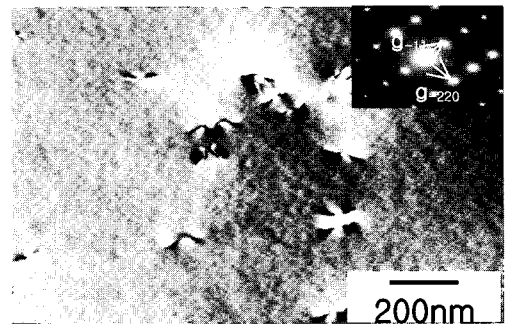


Fig. 7 TEM micrographs showing the microstructure of 2% Si added permalloy, which were annealed at 1200°C for 3 hours

그림에서 알 수 있는 바와 같이 2% Si이 첨가된 퍼말로이를 1200°C에서 열처리한 경우에도 Fig. 5 (c)에서와 같은 뚜렷한 APB (anti-phase boundary)가 관찰되지는 않았다. 다만, 일부에서 회절도형 분석 결과 (Ni,Fe) 고용체와 Ni₃Fe 규칙격자의 회절도형이 함께 나타나는 조직이 발견되어 Ni₃Fe가 단범위로 일부 형성되었을 가능성이 나타났다. 따라서, 1200°C에서 열처리한 경

우에 나타났던, 투자율의 감소는 부분적으로 형성된 Ni_3Fe 규척격자의 영향인 것으로 판단하였다. 그러나, 이를 명확히 하기 위해서는 $1200^{\circ}C$ 이상의 온도에서의 열처리 실험과 추가적인 분석이 필요하다.

4. 결론

(1) 용탕인출법을 이용하여 퍼말로이 박판을 성공적으로 제조하였으며, 이들은 기존의 공법으로 제조된 퍼말로이 합금과 거의 유사할 정도로 우수한 자성특성을 나타내었다.

(2) 퍼말로이에 첨가된 Si 은 첨가량에 따라 퍼말로이 합금의 결정립 크기 및 $FeNi_3$ 규척격자의 형성에 큰 영향을 미쳤으며, 이에 따라 투자율 크기의 차이가 나타났다. 1~2%의 Si 가 첨가된 퍼말로이에 비하여 5%의 Si 가 첨가된 경우에는 $FeNi_3$ 규척격자의 형성이 두드러졌으며, 이에 따라 투자율의 급격한 감소가 나타났다.

(3) 퍼말로이 열처리 온도의 증가는 일차적으로 퍼말로이 합금의 결정립 크기를 증가시켰으며 $1100^{\circ}C$ 이하의 낮은 온도에서는 투자율 향상에 기여하였다. 그러나, $1100^{\circ}C$ 이상의 높은 열처리 온도에서는 Si 의 $FeNi_3$ 규척격자 안전화 효과와 함께 $FeNi_3$ 규척격자의 형성을 촉진하여 투자율을 감소시키는 효과를 보였다.

후 기

본 연구는 과학기술부 21 세기 프론티어 연구 개발 사업의 재정적 지원으로 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- (1) F. Pfeiffer and C. Radeloff., 1980, J. Magn. Magn. Mater., Vol. 19, p. 190.
- (2) G. Couderchon., 1991, J. Ma Magn. Magn. Mater., Vol. 96, p. 47.
- (3) E. P. Wohlfarth., 1986, "Ferromagnetic materials", North-Holland physics publishing.
- (4) D. C. Dean., 1987, Iron Steelmaker, Vol. 14, p. 37.
- (5) J. C. Hubert., F. Mollard., and B. Lax., 1973, Z. Metallkd., Vol. 64, p. 835.
- (6) R. E. Maringer., 1988, Mat. Sci. & Eng. A, Vol. 98, p. 13.
- (7) J. Namkung, M. C. Kim and C. G. Park., 2004, Mat. Sci. & Eng. A, (In press).
- (8) David Jiles, 1991, "Introduction to magnetism and magnetic materials", Chapman and Hall.
- (9) V. I. Goman'kov., I. M. Puzei., A. A. Loshmanov and Ye. I. Mal'tzev., 1969, Phys. Met. Metallogr., Vol. 28, p. 77.
- (10) V. I. Goman'kov., I. M. Puzei and Ye. I. Mal'tzev., 1970, Phys. Met. Metallogr., Vol. 30, p. 237.
- (11) S.M. Lee and C.P. Hong., 1998, Metals & Materials Int., Vol. 4, No.2, p. 135.