

Fe 계 나노결정 분말코아의 연자성특성에 미치는 입도제어 및 바인더 첨가의 영향

조은경 · 조현정 · 권훈태 · 조은민 · 류혁현 · 손근용 · 박원욱*
인제대학교 공과대학 나노공학부

Effect of Grain Size Control and Binder Additions on the Soft Magnetic Properties of Fe-based Nanocrystalline Powder Cores

E.K. Cho, H.J. Cho, H.T. Kwon, E.M. Cho, H.H. Ryu, K.Y. Sohn and W.W. Park*

School of Nano Engineering, Inje University, Gimhae, Gyeongnam, Korea

(Received July 2, 2006; Accepted August 10, 2006)

Abstract The amorphous $Fe_{73}Si_{16}B_7Nb_3Cu_1$ alloy strip was pulverized to get a flake-shaped powder after annealing at 425°C for 90 min and subsequently ground to obtain finer flake-shaped powder by using a ball mill. The powder was mixed with polyimide-based binder of 0.5~3 wt%, and then the mixture was cold compacted to make a toroidal powder core. After crystallization treatment for 1 hour at 380~600°C, the powder was transformed from amorphous to nanocrystalline with the grain size of 10~15 nm. Soft magnetic characteristics of the powder core was optimized at 550~600°C with the insulating binder of 3 wt%. As a result, the powder core showed the outstanding magnetic properties in terms of core loss and permeability, which were originated from the optimization of the grain size and distribution of the insulating binder.

Keywords : Nanocrystalline, Powder core, Soft magnet, Core loss, Permeability, Binder

1. 서 론

최근 나노재료에 대한 많은 연구가 진행됨에 따라 점차 나노결정립 연자성 재료가 기존의 퍼멀로이나 페라이트의 상당 부분을 대체하고 있다^{1,2)}. 특히 철계 나노결정립 연자성 재료는 Co계 비정질 재료에 비하여 가격이 저렴하며, 투자율이 높고, 포화자속밀도가 약 4~5배 정도 높아 연자성체의 크기를 줄일 수 있어서 많은 주목을 받고 있다. 또한 지속적인 연구개발에 의해 나노결정립 연자성체의 사용대역이 점차 수십 MHz 대역으로 확대되면서 그 응용범위도 넓어지고 있다³⁾.

종래의 분말코어용 재료로는 Ni-Fe계 퍼멀로이 합금, Fe-Si-Al계 샌더스트 합금 등이 널리 사용되어 왔으나, 최근에는 철계 비정질 합금과 철계 나노결정

립 합금도 분말코어용 재료로서 이용하고자 하는 연구가 추진되어 왔다. 그러나, 비정질 합금의 경우에는 분말 성형시 가해지는 열과 압력으로 인하여 결정화가 일어나 자기특성을 손상시키므로 제조방법이 폭발성형 등으로 제한되어 왔다. 또한 비정질 합금을 급냉응고법을 통해 제조한 리본상태에서는 매우 취약하여 다루기가 힘들고, 제조조건에 따라 자기특성의 재현성이 낮은 단점이 있다. 이에 비해, Nano구조 분말의 경우에는 비정질합금의 단점을 보완하면서 복잡한 형상의 고성능 자성부품을 제조할 수 있는데, 그 방법이 바로 분말야금법을 이용한 분말코아 성형이다. 그리고 최종 조직이 나노결정화된 상태이므로 성형공정에 문제가 없고 Co계 비정질 합금에 비하여 포화자속밀도가 높으며, Fe계 비정질 합금에 비해서는 투자율이 높은 새로운 우수한 연자성 재료

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-320-3872; E-mail : wwpark@inje.ac.kr]

라고 할 수 있다³⁾. 또한 이 합금은 Fe계이므로 경제성이 높고, 결정질 합금이므로 열안정성이 좋으며, 자장 열처리에 의하여 다양한 연자기 특성을 얻을 수 있는 장점으로 인하여 전세계적으로 그 사용범위가 확대되고 있다⁴⁾. 그러나 나노결정립구조 연자성 재료는 스트립을 toroid 형태로 감아 열처리한 후 사용하므로 제조공정에서 스트립이 단락되는 경우가 많고, 자기적 특성의 재현성이 낮으며, 비정질 합금에 비해 용도개발이 제한적이라는 단점이 있어 수요 창출에 한계를 갖고 있다. 한편, 입자들의 절연에 의해 우수한 고주파특성을 갖는 복잡한 형상의 코어 제품을 제조하기에 적합한 분말들은, 분말 자체가 기공을 많이 포함하고 있고, 입도 및 입계 특성 제어가 어려우며, 제조과정에서 불순물이 유입되는 등의 문제가 있어서, 아직까지 우수한 자성 특성을 나타내지 못하고 있는 상태이다.

현재까지 고주파 대역용 연자성체에 대한 연구는 페라이트 및 금속계 나노구조재료 분야에서 활발히 이루어지고 있으나, 대부분 연구소 단위에서 소폭으로 이루어지고 있어서 기술 개발의 전체 단계에서 볼 때 도입기에 있다고 할 수 있다. 본 연구에서는 철계 비정질합금 리본에 대하여, 열처리의 변화를 통하여 결정립 크기를 제어하고, 나아가 나노결정립 연자성 분말에 다양한 비율로 결합제를 첨가하여 자기 특성의 최적화를 도모하고자 하였다. 이를 위하여 다양한 조건에서 제조한 분말코어들의 자성 특성을 비교, 분석하여 나노결정구조를 가진 분말코어의 연자성 특성과 미세조직 변화와의 상관 관계를 규명하였다.

2. 실험방법

급속응고법(Rapid Solidification Process)으로 제조된 $Fe_{73}Si_{16}B_7Nb_3Cu_1$ 비정질 리본 합금(Vacuumschmelze사에서 제조한 V800제품)을 425°C에서 90분간 예비 열처리하고 이를 분쇄하여 Fe계 비정질 분말을 제조하였다. 예비 열처리는 리본을 분쇄하기 위한 것으로 분쇄시 분말의 입도 분포는 결정화에 따른 최종 특성에 영향을 미친다⁵⁾. 이 분쇄된 조대한 분말을 미세화하기 위하여 Ball 을 이용하여 대기 중에서 20시간 동안 파쇄시킨 후 +200~270 mesh의 분말만 분급하여 실험에 이용하였다.

분말코어 성형시 분말코어 외부에 크랙이 발생하

거나 표면결함이 발생하는 것을 방지함을 물론 분말코어의 성형성 향상 및 분말 사이의 절연효과에 의한 자성 특성의 향상을 도모하기 위하여 분급된 분말과 결합제(binder)를 혼합하였다⁶⁾. 이를 위하여 분급된 분말에 폴리이미드계 결합제를 0.5~3 wt% 첨가하였으며, 분말과 결합제의 균일한 혼합을 위하여 ball mill에 넣어서 혼합한 후 폴리이미드계 결합제의 용매 건조를 위한 열처리를 하였다. 혼합된 분말을 이용하여 단압식 프레스로 상온에서 약 22 ton/cm² 성형압을 가하여 외경 6.43 mm, 내경 2.62 mm, 높이 2.95 mm의 토로이드형 분말코어를 성형하였다. 그리고, 분말코어를 380~650°C의 범위에서 1시간 동안 고온도 질소 분위기에서 열처리하였다.

제조된 나노 결정립 분말코어의 결정립 크기는 TEM(Transmission electron microscope)을 이용하여 관찰하였으며, Cu K α 특성 곡선을 사용한 X선 회절 분석기로 상을 분석하였다. B-H loop analyzer (IWATSU SY-8232)를 이용하여 분말코어의 철손(Core Loss) 특성을 분석하였고, Impedance analyzer (HP 4194A Impedance analyzer)를 이용하여 초기 투자율을 측정 하였다. 이 때 코어손실 특성은 $B_s = 0.1$ T, 주파수 100 kHz에서 측정하였다. 분말 형상 및 분말 표면에서의 결합제의 결합 효과는 SEM (Scanning electron microscope)을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

비정질 상태의 리본을 분쇄하여 얻은 분말은 분말의 입도 미세화와 형상 제어를 위해 20시간 볼밀링하였는데, 실험결과 판상의 좀 더 미세화된 비정질분말을 얻을 수 있었다. 볼밀링을 통해 얻어진 조대한 분말을 그대로 사용하면 형성자기이방성이 증가하는 반면, 초미세한 분말에서는 투자율 값을 감소시키는 단점이 있으므로⁵⁾ 본 실험에서는 200~270 mesh의 선택된 분말크기만을 사용하였으며 이로부터 향상된 연자성 분말코어의 특성을 얻을 수 있었다.

그림 1은 20시간 동안 볼밀링한 후 200~270 mesh 사이의 분말 표면을 SEM을 이용하여 관찰한 것으로서, 예비열처리와 파쇄 과정을 통하여 분말 형상이 판상의 미세 분말화 되었음을 알 수 있다.

그림 2는 결합제(바인더)를 도포한 후 열처리한 분

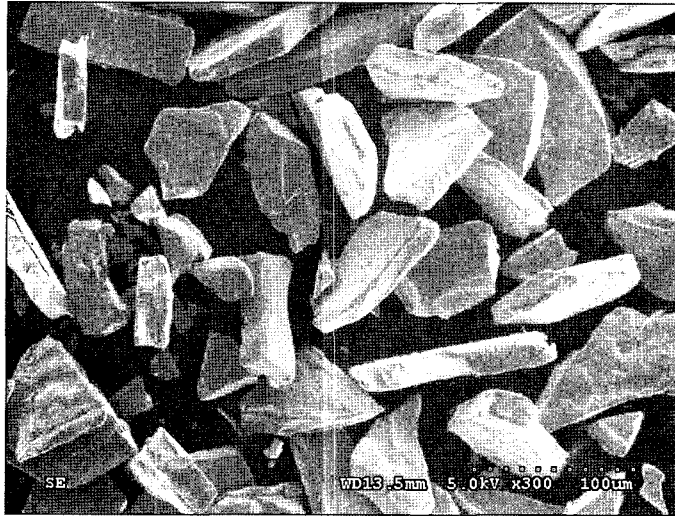
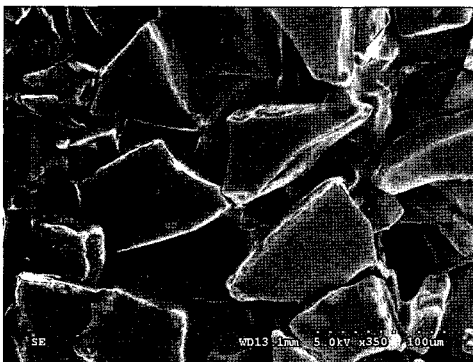
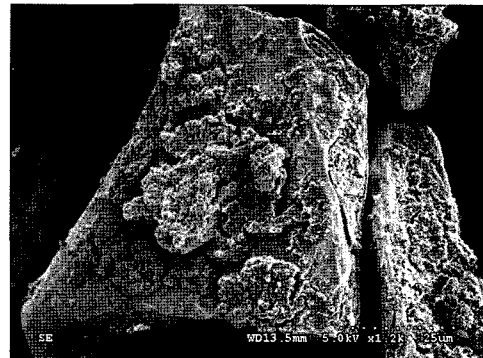


Fig. 1. A result of the micrograph observation of the powder milled for 20 hours.



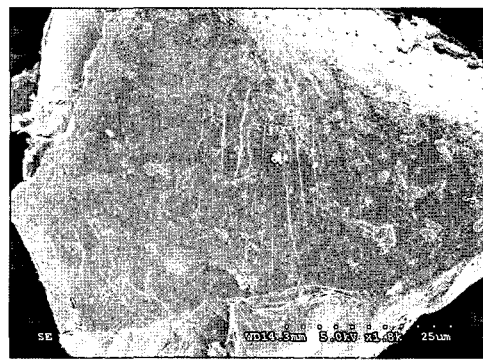
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. SEM micrographs of $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{16}\text{B}_7\text{Nb}_3\text{Cu}_1(\text{at}\%)$ powder surface (a) Fe-based powder mixed with the binder of 3 wt% (b) Fe-based powder mixed with 3wt% binder, annealed to burn out of solvent at 205°C (c) Fe-based powder mixed with 3 wt% binder, annealed to crystallize at 550°C (d) at 650°C .

말의 표면 사진을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 그림 2(a)에서는 결합제가 분말표면 전체를 절연하고 있음을 알 수 있으며, 결합제의 용매 건조 후인 그림 2(b)는 아직 많은 양의 결합제가 덩어리 형태로

결합되어 분말표면에 존재하는 것을 보여주고 있다. 그림 2(c)에서는 최종 분말코어 성형 후 열처리한 분말 표면으로서 결합제가 미립자의 형태로 분말 표면에 균일하게 접착되어 있음을 확인할 수 있다. 그

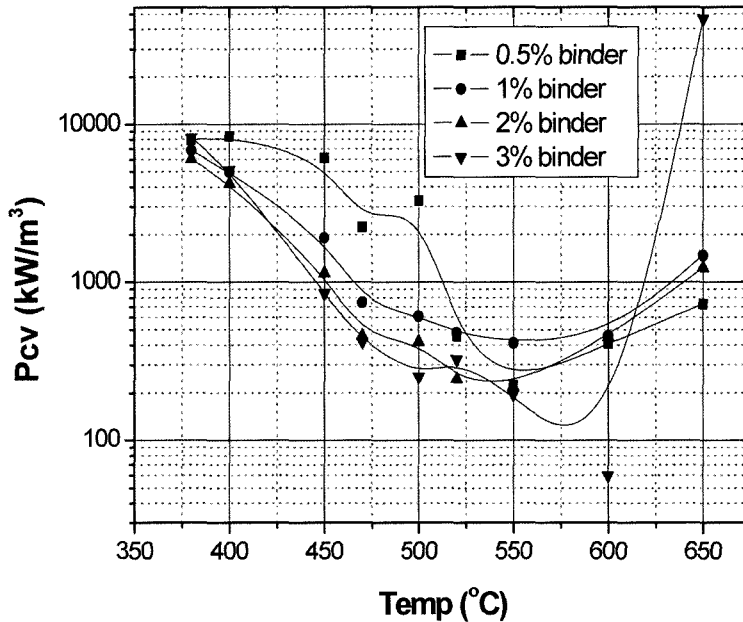


Fig. 3. The core loss variations of powder core with annealing temperature and wt% of polyimide- based binder ($f = 100$ kHz, $B_s=0.1T$)

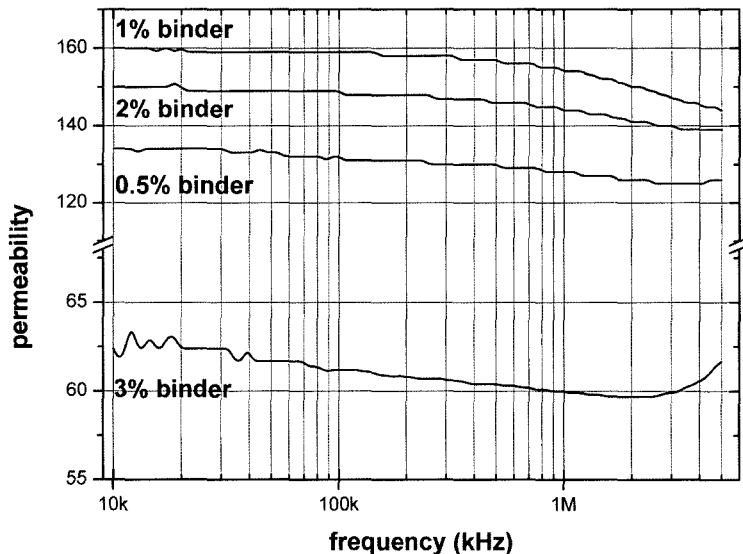


Fig. 4. Frequency dependence of initial permeability for $Fe_{73}Si_{16}B_7Nb_3Cu_1$ alloy nanocrystalline powder core annealed at $550^\circ C$ mixed with various binder addition quantity.

러나 650°C에서는 분말표면에 있는 결합제가 승화하여 대부분이 남아있지 않은 것으로 나타났다. 따라서, 이러한 결과들로부터 분말에 결합제가 균일하게 도포하여 분말들이 절연되었을 때는 결정화 열처리 후 코어손실의 자성특성면에서 매우 우수한 값을 가지나 650°C의 높은 온도에서는 결합제가 분말표면으로부터 제거되어짐으로써 연자성 특성을 저하시킬 것으로 예상된다.

그림 3은 380°C와 650°C 사이에서 1시간 동안 결정화 열처리한 $Fe_{73}Si_{16}B_7Nb_3Cu_1$ 합금 분말코어를 결합제의 첨가량에 따른 코어손실을 측정된 결과이다. 결정화 온도가 증가함에 따라 코어손실이 점차적으로 감소하며, 특히 600°C에서 3 wt%의 결합제를 함유한 분말코어가 59.4 kW/m^3 의 제일 낮은 코어손실을 나타내었다. 그러나, 평균적으로 550°C에서 0.5~3 wt%의 결합제를 함유한 분말코어가 낮은 코어손실 값을 가지게 되는데, 이와 같이 550°C에서 낮은 코어손실을 가지는 것은 미세 조직상의 변화 및 결합제 특성의 상호작용으로 결합제가 분말표면에서 균일하게 코팅되어 있고, α -Fe 결정의 10 nm에 근접한 미세 결정을 가짐으로써 코어손실이 다른 기존의 연자성 코어들과 비교하여 이 온도에서 매우 우수한 자성특성을 가지는데 연유하는 것으로 해석된다⁵⁾. 또한, 600°C 이상에서는 코어손실이 서서히 증가하는데, 이는 본 실험에서 이용한 폴리이미드계 결합제가 600°C 주변의 높은 온도에서는 승화되어 분말표면에서 소실되기 때문이며, 이에 따라 분말 표면에서 결합제의 절연효과가 감소하여 코어손실이 증가하게 된다.

그림 4는 0.5~3%의 범위를 갖는 결합제의 첨가량에 따른 550°C에서 열처리한 분말코어의 측정 주파수에 따른 초기투자율의 변화를 보여주고 있다. 일반적으로 미세조직의 변화에 가장 민감한 변화를 보이는 투자율은 Fe계 연자성 합금에서 결정화 온도 550°C에서 10 nm에 가까운 미세한 α -Fe 결정 간의 상호교환 작용으로 인하여 인접 결정과 비슷한 방향으로 배열됨으로써 전체적인 자기이방성이 감소하게 되지만, 550°C 이상의 온도에서는 α -Fe 상이 조대화되고 α -Fe 이외의 다른 석출물이 형성됨으로써 연자성을 특성을 저하시키게 된다.^{1,5)} 그림 4의 결과는 10 kHz의 낮은 주파수에서부터 5 MHz의 높은 주파수 대역에 이르기 까지 초기투자율 값을 비교한 결

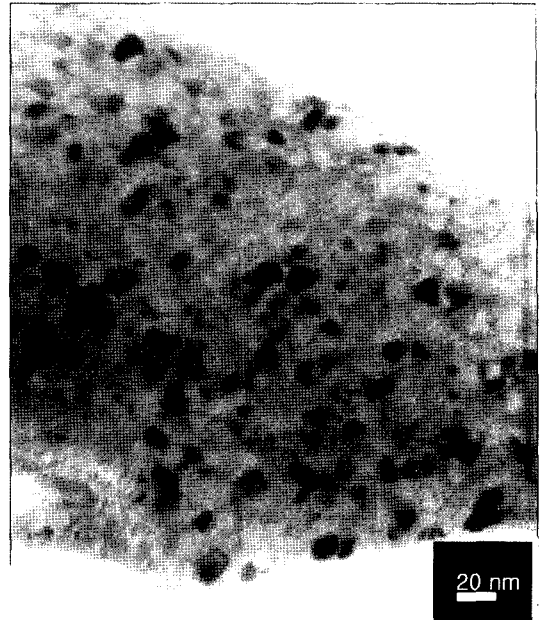


Fig. 5. TEM image of powder compact mixed with 3 wt% binder after annealing at 600°C for 1 h. (average grain size: 10~15 nm)

과이다. 실험결과를 분석해 보면, 1 wt%의 결합제를 첨가한 분말코어가 가장 높은 160에 근접한 높은 투자율을 가지며, 반면에 결합제를 3 wt%로 첨가한 경우는 넓은 주파수 대역에서 60 내외의 매우 낮은 초기투자율을 가짐을 알 수 있다. 3 wt%의 결합제를 혼합한 경우 분말 표면의 많은 부분이 결합제에 의해 절연됨으로써 투자율 값이 감소하게 되며, 이에 비해 0.5 wt%의 적은 양을 첨가하면 결합제가 분말표면에 일정하게 도포되지 않아 3 wt%보다는 높지만 불균일한 성형으로 인하여 낮은 투자율 값을 가진다. 이 결과를 통하여 결합제의 양을 적정량 이상으로 하였을 경우는 투자율 등의 자화특성면에서는 좋지 않은 영향을 미침을 알 수 있다.

그림 5는 코어손실이 제일 낮은 값을 가진 3 wt%의 결합제를 첨가하여 600°C에서 1시간 열처리한 분말코어의 TEM을 통한 미세조직을 관찰한 결과이다. 이 것은 스트립 형태의 코어와 같이 분말코어에서도 α -Fe상이 10~15 nm의 미세한 결정을 가질 때 우수한 연자성 특성을 가짐을 보여주는 직접적인 결과이다.

그림 6은 3 wt%의 결합제를 첨가하여 550°C에서

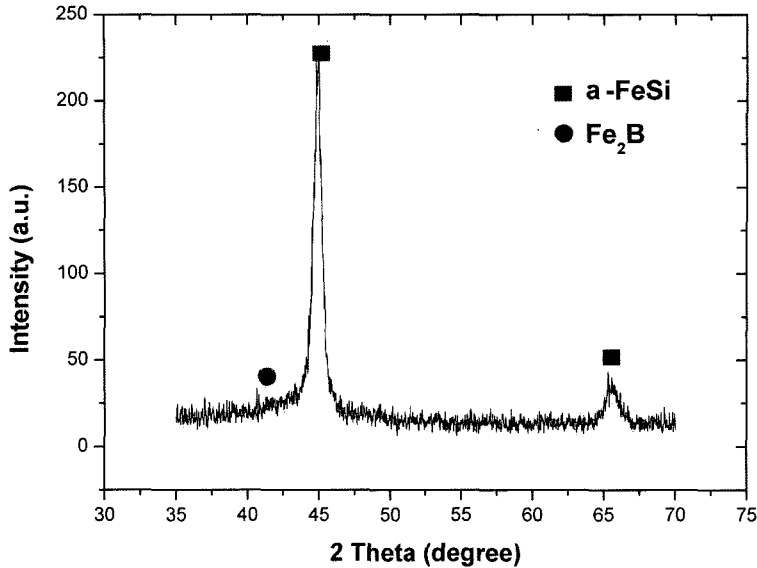


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{16}\text{B}_7\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ alloy nanocrystalline powder core with annealing at 550°C for 1h mixed with 3 wt% binder.

결정화 열처리한 분말코어의 X-ray 회절상으로서 Scherrer's 식을 이용하여 결정립 크기를 구한 결과, 600°C 에서 TEM으로 관찰한 결과와 일치하는 것으로 나타났으며, 550°C 에서도 10~15 nm의 미세한 α -FeSi상이 균일하게 분포함으로써 이 온도에서 높은 자성 특성을 가짐을 알 수 있다⁷⁾.

4. 결 론

비정질 연자성 Fe-Si-B-Cu-Nb 합금 분말에 0.5-3 wt.%의 결합제를 첨가한 후 여러 온도 조건에서 결정화처리하여 성형한 분말코어의 자화특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분말연자성 코어 성형체에 3 wt.%의 결합제를 첨가한 후, 온도 600°C 에서 결정화 열처리한 코어의 철손(Core Loss)이 59.4 kW/m^3 의 제일 낮은 값을 나타냈는데, 이는 결합제의 우수한 분말표면에서의 절연효과와 10-15 nm의 균일한 나노결정립의 형성에 따른 결과로 해석된다. 그러나 600°C 보다 높은 열처리온도에서는 폴리이미드계 결합제가 연소하기 시작하여 분말표면에서 제거되기 때문에 철손이 점차적으로 증가한다.

2. 결합제의 첨가량을 변화시킨 분말성형체를 550

$^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 후 투자율을 측정 결과, 1 wt%의 결합제를 첨가한 분말코어가 제일 우수한 초기투자율 160의 값을 나타내었다. 이에 비해 3 wt% 결합제를 첨가한 분말코어에서는 62.4의 비교적 낮은 투자율 값을 가지는데, 이는 절연효과를 높이기 위해 분말에 첨가되는 결합제를 증가시키면 양을 첨가하면 철손의 감소 측면에서는 우수한 특성을 보이나 투자율에서는 특성 저하를 가져오는 것을 의미하므로 적정량을 연자성코어의 용도에 따라 결정해야 하는 것으로 분석된다.

감사의 글

본 논문은 2004년도 인제대학교 학술연구조성비 보조에 의한 것임(This work was supported by the 2004 Inje University research grant).

참고문헌

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: J. Appl. Phys. **64** (1988) 6044.
2. G. Herzer: IEEE Trans. Magn. **25** (1989) 3327.
3. J. Petzold: J. Magn. Mag. Mater. **242-245** (2002) 84.
4. F. Mazaleyrat and L.K. Varga: J. Magn. Magn. Mater. **215-216** (2000) 253.

5. G. Herzer: Vacuumschmelze GmbH, Handbook of Magnetic Materials, Vol. 10.
6. H.J. Kim, Y.S. Song, W.W. Park and K.S. Sohn: Materials Science Forum, **449-452** (2004) 501.
7. A.K. Panda, B.Ravikumar, S. Basu and A. Mitra: J Magn. Magn. Mater. **260** (2003) 70.