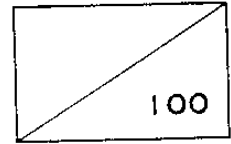


제 3 차 년 도
최 종 보 고 서



산업전자기기용 첨단부품소재 실용화 개발

비정질합금 제조기술 개발과 특성향상 연구

A Study on Development of Fabrication Technology
and Improvement of Properties for Amorphous Alloys

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “산업전자기기용 첨단부품소재 실용화 개발” 사업의 세부과제인 “비정질 합금 제조기술 개발과 특성향상 연구” 사업의 최종보고서로 제출합니다.

1991. 8. 24

주관연구기관: 한국과학기술연구원
협동연구기관: 서울대학교, 전남대학교, 전북대학교
총괄연구책임자: 강일구(한국과학기술연구원 책임연구원)
연구원: 김희중(한국과학기술연구원 책임연구원)
 노태환(한국과학기술연구원 선임연구원)
 임상호(한국과학기술연구원 선임연구원)
 피우갑(한국과학기술연구원 연구원)
 허철(한국과학기술연구원 연구조원)
위탁연구책임자: 이용호(전북대학교 교수)
 신용돌(전북대학교 대학원생)
 문기원(전북대학교 대학원생)
 이연숙(전북대학교 대학원생)
위탁연구책임자: 이정중(서울대학교 교수)
 전정기(서울대학교 대학원생)
위탁연구책임자: 명화남(전남대학교 교수)
 양선주(전남대학교 대학원생)
 이재방(전남대학교 대학원생)

요 약 문

I. 제 목

비정질 합금 제조기술개발과 특성향상 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

본 연구개발의 주요목적 및 중요성은 다음과 같다.

1. 높은 포화자속밀도와 높은 투자율을 나타내면서 고주파 특성이 우수한 Fe계 초미세 결정립 합금을 개발하는 것이다. 이 재료는 고주파용 변압기, 자기차폐재료 및 스위칭 전원용 자심재료로서 다양하게 사용되고 있다.
2. Fe-Si-B-Cu-Nb계 초미세 결정립 합금의 기초적인 자성특성을 측정하였으며, 이로부터 이 합금의 연자성 기구를 이해하는데 도움을 주리라 기대된다.
3. 비정질 합금의 결정화 특성과 점성유동을 연구하였으며, 이는 준안정상태에 있는 비정질 합금의 열적 안정성의 확보에 기여하고자 한다.
4. Pr-Fe-B계 합금을 기계적 합금화법에 의하여 보자력이 큰 영구자석 분말을 제조하는 것인데, 이 방법은 Pr-Fe-B계 합금의 영구자석 분말을 제조하는 새로운 방법으로서 제조방법에 대

한 새로운 기술축적과 개발된 재료의 새로운 분야로의 응용이 기대된다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

1. Fe계 초미세 결정립 연자성 합금 연구

- (1) 합금의 제조조건중 용탕의 온도와 냉각용률의 선속도가 자기적 성질에 미치는 영향 조사
- (2) 비정질 리본을 열처리하여 초미세 결정립 합금을 얻을 때 열처리 조건이 초미세 결정립의 미세구조 및 자기적 성질에 미치는 영향 조사
- (3) 획기적으로 향상된 연자성 특성을 가지는 Fe계 초미세 결정립 연자성 합금의 제조조건 및 열처리 조건 확립

2. 미결정합금의 자기이방성 및 자기여효에 관한 연구

- (1) Fe-Cu-Nb-Si-B계 초미세 결정립 연자성 합금의 자기이력곡선, 자기이방성 및 자왜의 측정과 분석
- (2) 자기적 성질의 열처리조건, 인장응력 및 시간 의존성 연구

3. 비정질 금속합금 $Fe_{76}Mo_7P_{17}$ 의 결정화 특성과 점성유동 특성

- (1) Fe-Mo-P 비정질 합금리본의 제조
- (2) X-선 회절, 시차주사열분석 및 열기계적 분석에 의한 결

정화거동 및 점성유동특성의 조사 및 분석

4. 기계적 합금화에 의한 자성재료 제조연구

- (1) 기계적 합금화법에 의하여 제조된 Pr-Fe-B계 합금 분말의 자기적 성질에 미치는 밀링시간 및 Cu 함량의 영향 조사
- (2) 합금분말의 자기적 성질과 미세구조와의 상관관계 조사

IV. 연구개발 결과

이상의 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Fe계 초미세 결정립 연자성 합금 연구

연자성 특성이 우수한 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 초미세 결정립 합금을 얻기 위하여 비정질 리본의 제조조건 및 열처리조건을 조사하였으며, 구체적인 사항은 다음과 같다.

- (1) 용탕의 온도를 $1240\sim 1380^\circ C$ 의 범위에서 변화시켰을 때 자기적 성질은 용탕의 온도가 증가함에 따라 크게 향상되었다. 이것은 용탕의 온도가 증가함에 따라 재료의 이방성이 감소하고, 상변태시 구동력 증가로 인한 핵생성수의 증가에 의한 것으로 생각되어진다.
- (2) 비정질 리본의 제조시 냉각률의 회전속도가 자기적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 용탕의 온도는 $1360^\circ C$, 분사시 Ar의 압력은 $1.5kgf/cm^2$, 노즐과 냉각롤 사이의 간격이

0.5mm 일때 직경이 279mm인 냉각롤의 회전속도가 2250 또는 2500 rpm 일때 자기적 성질이 가장 우수하였다. 이 현상을 리본의 두께와 냉각속도의 관점에서 설명하였다.

- (3) 본 연구에서 달성한 연자성 성질은 1kHz에서의 실효투자율이 88000, 보자력이 9mOe 및 B_r/B_{10} 의 값은 0.57이며, 이것은 용탕온도가 1380°C, 냉각롤의 회전속도는 2500 rpm 일때 얻어졌으며, 열처리조건은 560°C, 1시간이다.

2. 미결정합금의 자기이방성 및 자기여효에 관한 연구

Fe-Cu-Nb-Si-B 초미세 결정립 합금의 고투자율 기구에 대하여 연구하기 위하여 이 합금과 비정질 Fe-Si-B계 합금을 대비하여 여러가지 연자성 성질을 측정하였으며, minor loop 특성을 일반화된 자화율의 모형을 써서 조사하였다. 안정화자기장, reluctivity, 180° 자벽의 두께에 대한 열처리, 장력, 교류소자후의 시간의존성에 관한 자료가 얻어졌으며, 자화율 모형의 성립여부를 조사하여 대부분은 반정량적인 일치를 보았으나 Fe-Cu-Nb-Si-B계 합금의 내부응력 및 180° 자벽의 장력의존성은 서로 상치한 결과가 얻어졌다. 따라서 이 부분은 장차의 문제로 남아있다.

3. 비정질 금속합금 $Fe_{76}Mo_7P_{17}$ 의 결정화특성과 점성유동특성

X-선 회절, 시차주사열분석 및 열기계적 분석을 통하여 $Fe_{76}Mo_7P_{17}$ 의 결정화와 점성유동특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- (1) X-선 회절 실험으로 석출상은 450°C에서 10시간동안 열처리하였을 때 결정상이 석출하기 시작하며, α -Fe, Fe₂P, Fe₃P, α -FeMo 그리고 γ -Fe임을 확인하였다.
- (2) 시차주사열분석 실험으로 미리 열처리한 시편에 대하여 열처리온도에 따른 활성화 에너지의 변화를 구해본 결과 250°C까지는 활성화에너지가 증가하였고 그 이후는 감소하는데 450°C에서는 급격한 감소가 나타났다. 결정화 반응 차수를 구해본 결과 결정화 기구는 일정두께의 discs 확산에 의해 조절되는 성장으로 결정화과정이 이루어짐을 알 수 있었다.
- (3) 열기계적분석 실험으로 미리 열처리한 시료와 열처리하지 않은 시료의 점성과 이상유리전이온도를 알아본 결과 미리 열처리한 시료가 열처리하지 않은 시료보다 점성값이 낮았고, 이상유리전이온도값은 높게 나타났다. 이 현상은 자유체적모형으로 설명될 수 있었다.

4. 기계적 합금화에 의한 자성재료 제조연구

기계적 합금화법에 의하여 제조된 Pr-Fe-B계 합금분말의 자기적 성질에 미치는 밀링시간 및 Cu 함량의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 주조상의 조직에서 Cu는 거의 모두 Pr-rich상에 고용되어 있으며 이것은 Pr-rich상의 공정점을 약 700°C에서 456°C로

낮추어 준다. 이로 인해 Pr-rich상이 입계에 균일하게 분포하여 결함의 양을 감소시키리라 생각된다.

- (2) 비정질상의 결정화 개시온도 T_x 는 Cu가 많이 첨가될수록 감소하여 Cu 1 at%의 경우 556°C 에 이르게 된다.
- (3) Cu 첨가에 따라 비정질상의 양이 증가하는데 이는 Pr-rich상의 용점이 감소하여 상호 확산이 용이하여졌기 때문이라고 판단된다.
- (4) $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{80-x}\text{B}_5\text{Cu}_x$ 합금을 12시간 밀링하고 700°C 에서 30분간 열처리할 경우 $X=0.8$ 인 조성에서 보자력(H_c) 20.4kOe , 잔류자속밀도(B_r) 6.2kG , 최대자기에너지적 $[(\text{BH})_{\text{max}}]$ 7.56MGOe , $X=1.0$ 인 조성에서 보자력 19.5kOe , 잔류자속밀도 6.8kG , 최대자기에너지적 10.23MGOe 의 높은 경자기 특성을 얻을 수 있었다.

SUMMARY

I. Title

A Study on Development of Fabrication Technology and Improvement of Magnetic Properties for Amorphous Alloys

II. Objectives and Significance

The objectives and significance of the research project are :

1. To develop Fe-based nanocrystalline alloys which have good soft magnetic properties such as high saturation flux density and permeability at high frequencies. The alloys are widely used as parts for high frequency transformers, magnetic shielding and switching power supply machines.
2. To measure basic magnetic properties of nanocrystalline FeCuNbSiB alloys. This helps understand the mechanism for the excellent soft magnetic properties of the alloys.
3. To investigate crystallization and viscous flow behaviours of amorphous alloys. This aims to understand thermal stability of metastable alloys.
4. To manufacture powders of PrFeB permanent magnets with high coercivity by the mechanical grinding method. This new method has

recently been used for the production of the alloy powders and is considered to be used for other relevant systems in the future.

III. Contents and Scope

1. A study on Fe-based nanocrystalline soft magnetic alloys
 - (1) Effects of manufacturing conditions such as melt temperature and wheel speed on magnetic properties.
 - (2) Effects of heat-treatment conditions on microstructure and magnetic properties.
 - (3) Establishment of manufacturing and heat-treatment conditions for the production of Fe-based nanocrystalline alloys with very good soft magnetic properties.

2. Magnetic anisotropy and aftereffects of nanocrystalline alloys
 - (1) Measurements of hysteresis curves, magnetic anisotropy and magnetostriction
 - (2) Variation of magnetic properties with annealing condition, applied tensile stress and the time after A.C. demagnetization.

3. Characteristics of crystallization and viscous flow of amorphous $\text{Fe}_{76}\text{Mo}_7\text{P}_{17}$ alloys

- (1) Fabrication of Fe-Mo-P amorphous alloys
 - (2) Investigation of crystallization and viscous flow properties by using X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and thermomechanical analysis.
4. Fabrication of hard magnetic materials by mechanical grinding
- (1) Effects of milling time and Cu contents on magnetic properties of Pr-Fe-B alloy powders manufactured by the mechanical grinding method.
 - (2) Relationships between magnetic properties and microstructure of the alloy powders.

IV. Results

1. A study on Fe-based nanocrystalline soft magnetic alloy

We have investigated manufacturing conditions and subsequent heat-treatment conditions for the production of $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy with nanoscale crystallites. The results are as follows.

- (1) Soft magnetic properties of the alloy increase significantly with increasing melt temperature, in the temperature range of 1240°C and 1380°C. The enhanced magnetic properties may be due to decreased anisotropy in the alloy and

- increased number of nucleation sites at the early stage of phase transition, as melt temperature increases.
- (2) Effects of wheel speed on magnetic properties were investigated. It was found that best magnetic properties were achieved at the wheel speed of 2250 or 2500 rpm, the diameter of the wheel being 279mm. The effects of wheel speed on the magnetic properties were explained in the view point of thickness of the alloy ribbon and cooling rate of the melt during the ribbon production.
- (3) The best magnetic properties were obtained for the amorphous ribbons manufactured at the melt temperature of 1380°C and wheel speed of 2500 rpm. The ribbons were heat-treated at the temperature of 560°C for 1 hour. The specific magnetic parameters for the best magnetic ribbons are : effective initial permeability at 1 kHz frequency of 88000, coercivity of 9mOe and the B_r/B_{10} ratio of 0.57.

2. Magnetic anisotropy and aftereffects of nanocrystalline alloys

- (1) As quenched state : Both samples show almost similar basic magnetic properties such as magnetostriction, anisotropy constant, squareness factor, 180° domain wall thickness. The DA strength and stabilization field of FM are about one

halves of MG's.

- (2) 300°C ~ 400°C, 1hr annealing state : Both samples show almost no change in basic magnetic properties. A little increase on susceptibility and 180° domain wall thickness. The DA strength of FM decreases while that of MG increases.
- (3) After crystallization : By 570°C, 1hr annealing FM shows no DA, no change of stabilization field with time, about 4~5 times large domain wall thickness compared with as-quenched state and quite linear minor loop. Magnetostriction decreases to 1/10 of as-quenched value but anisotropy constant is almost same as as-quenched state. By 510°C 1hr annealing MG shows very wide major loop. The coercive force increases up to 170 Oe. The DA is disappeared. Magnetostriction and anisotropy constant are essentially the same as as-quenched state.
- (4) The model analyzing susceptibility to the several component such as anisotropy, induced anisotropy, magnetostrictive anisotropy due to internal and external stress is examined. The model works reasonably for MG, but has some problem for FM.

3. Characteristics of crystallization and viscous flow of amorphous

$\text{Fe}_{76}\text{Mo}_7\text{P}_{17}$ alloys

We have carried out work on crystallization and viscous flow of $\text{Fe}_{76}\text{Mo}_7\text{P}_{17}$ amorphous alloys. The results are as follows.

- (1) When the amorphous alloy is annealed at 450°C , crystalline phases begin to precipitate after 10 hours. The precipitated crystalline phases were confirmed, by X-ray diffraction experiments, to be $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2P , Fe_3P , $\alpha\text{-FeMo}$ and $\gamma\text{-Fe}$.
- (2) The activation energy calculated by using the Kissinger method were found to increase with annealing temperature up to 250°C and then decrease thereafter, the decreasing rate being significant after 450°C . The reaction order for the Ozawa equation indicates that the crystallization process is diffusion controlled growth by disc of constant thickness.
- (3) The thermomechanical analysis shows that the viscosity of pre-annealed samples is found to be lower than that of unannealed ones, whilst the ideal glass transition temperature of pre-annealed samples higher than that of unannealed ones. This was explained quite well by using the free volume model.

4. Fabrication of hard magnetic materials by mechanical grinding

We have investigated effects of milling time and Cu contents on

the magnetic properties of Pr-Fe-B alloy powders produced by the mechanical grinding method and obtained the following results.

- (1) In the as-cast alloy, most of Cu was dissolved in the Pr-rich phase, which lowers the eutectic temperature of the phase from 700°C to 456°C. The non-magnetic Pr-rich phase dissolved with Cu can then be uniformly distributed on the grain boundary during annealing and causes enhanced coercivity due to decreased amount of defects.
- (2) The crystallization temperature decreases with Cu contents and is 556°C at 1 at% of Cu.
- (2) Cu addition enhances glass forming ability. This may be due to decreased eutectic temperature of the Pr-rich phase dissolved with Cu which facilitates diffusion in the region.
- (4) The best hard magnetic properties of $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{80-x}\text{B}_5\text{Cu}_x$ ($x=0.8$ and 1.0) was obtained when milled for 12 hours and annealed of 700°C for 30 min. The results obtained are : For $x=0.8$; $H_c=20.4\text{kOe}$, $Br=6.2\text{kG}$ and $(BH)_{\max}=7.56\text{MGOe}$. For $x=1.0$; $H_c=19.5\text{kOe}$, $Br=6.8\text{kG}$ and $(BH)_{\max}=10.23\text{ MGOe}$.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	23
References	27
Chapter 2. A Study on Fe-Based Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys	31
References	82
Chapter 3. Magnetic Anisotropy and Aftereffects of Nanocrystalline Alloys	84
References	104
Chapter 4. Characteristics of Crystallization and Viscous Flow of Amorphous $Fe_{76}M_7P_{17}$ Alloys	106
References	122
Chapter 5. Fabrication of Hard Magnetic Materials by Mechanical Grinding.....	124
References	154

목 차

제1장 서 론.....	23
참 고 문 헌	27
제2장 초미세결정립의 Fe계 연자성 합금 연구	31
제1절 서 언.....	31
제2절 초미세결정합금의 연자성 기구	35
1. 종래 재료의 연자성 기구	35
2. 초미세결정립 합금의 연자성 기구	36
제3절 실험방법.....	40
1. 비정질 리본의 제조	40
2. 비정질 합금의 열처리	43
3. 특성 측정 방법	45
4. 미세구조의 해석	49
5. 표면거칠기 측정	49
제4절 실험결과 및 고찰.....	50
1. 용탕온도의 영향	50
2. 냉각률의 회전속도에 의한 영향	63
3. 열처리 온도에 의한 영향	69
4. 종합적 고찰	70
제5절 결 론.....	81

참 고 문 헌	82
제3장 미결정합금의 자기이방성 및 자기여효에 관한 연구.....	84
제1절 서 언.....	84
제2절 실험방법.....	85
1. 시료 및 열처리	85
2. 측정방법	85
제3절 실험결과 및 고찰.....	86
1. Major loop	86
2. 자기이방성	88
3. 자 왜	91
4. Minor loop	91
제4절 결 론.....	102
참 고 문 헌	104
제4장 비정질 금속합금 $Fe_{76}M_7P_{17}$ 의 결정화 특성과 점성유동 특성...	106
제1절 서 언.....	106
제2절 실험방법.....	107
제3절 실험결과 및 고찰.....	108
1. X-ray 회절	108
2. 시차주사열분석	110
3. 열기계적분석	114
제4절 결 론.....	120

참 고 문 헌	122
제5장 기계적 합금화에 의한 자성재료 제조 연구	124
제1절 서 언	124
제2절 문헌조사	126
1. Extended Milling에 의한 비정질화	126
2. Cu 첨가가 R-Fe-B (R : Pr, Nd)계 합금에 미치는 영향 ...	129
제3절 실험방법	130
1. 합금 제조	130
2. 볼 밀링	130
3. 자장중 압축성형	131
4. 열처리	131
5. 자기적특성 측정 및 합금의 조직분석	132
6. X-선회절분석 및 열분석	133
제4절 실험결과 및 고찰	133
1. 구조상태의 미세조직	133
2. 볼 밀링이 Pr-Fe-B계 합금에 미치는 영향	137
3. Cu가 비정질화와 열처리 후 자기적 특성에 미치는 영향 ...	141
제5절 결 론	152
참 고 문 헌	154

제 1 장 서 론

원자배열의 장범위 규칙성이 결여됨으로 인하여, 구조의 거시적 등방성, 결정자기이방성의 소실, 균질한 조직, 높은 전기저항 특성 등이 얻어지는 비정질 합금은 1970년대의 활발한 연구개발기를 거치면서, 몇가지 자기적 응용에 있어 중요한 실용공업재료로 정착되어오고 있다. 이중 고평화자속밀도·저철손 특성의 Fe계 합금과 영자왜·고투자율 특성의 Co계 합금은 각각 저손실형 변압기용 철심재료와 각종 고주파용 자심재료로서 그 사용도를 높여가고 있다^{(1)~(18)}. 특히 Co계 합금은 종래 사용해오고 있던 퍼멀로이, 연질 페라이트 등과 비교하여 각각 고저항, 고평화 자속밀도 또는 고투자율 특성을 보유하므로써, 이 재료에 있어 독특한 응용영역을 확보해 가고 있다^{(5)~(18)}. 즉 퍼멀로이는 금속재료 공통의 특성인 낮은 전기저항으로 인하여 고주파에서 사용하면 급격한 자심손실 증가가 일어나므로 수십 kHz 정도에서 그 사용 한계를 나타내며, 페라이트는 높은 전기저항으로 인하여 MHz 대역의 고주파에서 사용되나 그 이하의 주파수에서는 상대적으로 투자율이 낮으며, 포화 자속밀도 또한 작다. Co계 비정질 합금은 이들 양재료의 결함을 보완하는 특성을 가지므로, 현재 수백 kHz~1MHz 정도의 주파수 영역에서 각종 자심재료로서 사용되고 있는데, 그중 특히 수백 kHz용 자기증폭기식 스위칭 전원의 가포화리액터 및 초크코일 등의 응용이 활발하다^{(5)~(18)}.

그런데 최근 열역학적 비평형 상태의 Fe 및 Co계 비정질 합금의 공통적 결함인 열적 불안정성을 극복하면서, Fe계의 고포화 자속밀도와 Co계의 고투자율 특성을 동시에 만족하는 Fe계 초미세 결정합금이 개발되어 주목을 끌고 있다^{(19),(20)}. 이 재료는 기본적으로 Fe(또는 Fe 합금)의 큰 포화자속밀도를 유지하면서 조직제어에 의하여 결정립을 수십 nm 이하로 극단적으로 미세화시키는 방법에 의하여 얻어진다. 현재 이와 같은 초미세결정조직은 통상의 응고 방법으로는 얻어지지 않고, 우선 먼저 비정질 합금을 제조한 후 이들을 다시 결정화시키는 방법⁽¹⁹⁾ 및 다층박막 형성에 의해 Fe층에서의 Fe 결정립성장을 기계적으로 차단시키는 방법⁽²¹⁾ 등을 이용하여 제조하는 것이 일반적이다. 이와 같은 방법에 의하여 제조된 Fe계 합금은, 박대(리본) 형태로는 각종 고주파용 자심재료^{(22)~(24)}로서 그리고 박막형태로는 고밀도 자기기록에 대응하는 자기헤드^{(25),(26)}로서 그 응용이 추진되고 있다.

본 연구에서는 액체급냉법을 이용한 박대의 제조 및 특성 연구가 주요 목적이므로, 비정질 합금의 제조 및 이의 결정화에 의한 초미세결정합금의 제조와 자성특성의 분석을 주요 테마로 상정하였으며, 이는 곧 비정질 합금의 특성향상연구의 연장선상에 위치한다.

비정질 합금의 결정화에 의한 초미세 결정립화 연구는 1988년 Hitachi 금속의 Yoshizawa 등에 의한 Fe-Cu-Nb-Si-B 합금의 발표에서부터 시작된다⁽²³⁾. 그후 보다 포화자속밀도를 증가시키는 합금조성으로서 Suzuki 등⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾에 의해 Fe-rich Fe-Zr 2원 비정질 합금에 기초를 둔 Fe-Zr-B(-Cu)계 합금이 발표되었으며, 최근에는 Fe-P-C

비정질 합금계를 결정화시켜 초미세 결정립구조로 변태시킨 Fe-P-C-Ge-Cu-Si계 합금⁽²⁹⁾이 발표되었다. 현재까지 발표된 대표적인 비정질 변태형 초미세결정합금 박대의 대략적인 자기적 특성을 표1에 정리하였다.

표1.1 박대형 초미세결정 연자성 합금의 자기적특성(적정 열처리후)

	보자력(Oe)	비투자율,1kHz	포화자속밀도(T)	참고문헌
Fe-Cu-Nb-Si-B	0.007	100,000	1.2	22, 23
Fe-Zr-B	0.090	14,000	1.7	27
Fe-Zr-B-Cu	0.040	41,000	1.5	28
Fe-P-C-Cu-Ge-Si	0.023		165emu/g	29
a-FeSiBM	0.10	6,000	1.4	
a-CoFeSiBM	0.005	80,000	0.5	

표1에서 보는 바와 같이 이들 합금의 포화자속밀도는 1.2~1.7T, 1 kHz에서의 비투자율이 수만,보자력은 수십 mOe 이하의 고포화자속밀도, 고투자율 특성을 나타내며, 또 Fe계 및 Co계 비정질 합금과 비교해 볼 때 Fe계와 포화자속밀도는 비슷하나 훨씬 높은 교류투자율 및 낮은 보자력을 가지며 Co계와는 유사한 보자력과 투자율(Fe-Cu-Nb-Si-B 합금의 경우)을 나타내고 포화자속밀도가 거의 2~3배에 이른다. 이와 같은 특성을 이용하여 현재 노이즈 필터, 고주파트랜스, 스위칭전원용 자성부품(각종 초크 코일, 가포화리액터) 각종 센서재료, 자기 스위치, 자기차폐재료 등으로의 용

용이 시도되고 있다^{(22)~(24)}. 나아가 최초에는 이 재료의 박막특성에 대해서도 조사되어 자기헤드재료로서 사용가능성이 제시되고 있다^{(30),(31)}.

본 연구에서는 보다 높은 포화자속밀도 및 보다 큰 투자율을 동시에 실현시키고자 하는 연자성재료제조 연구 흐름에 부합하며, 우리나라 연자성재료의 제조 및 이들 소재를 이용한 각종 전기·전자기기의 고기능화에 기여할 것으로 기대되는 Fe계 초미세 결정합금의 제조기술을 연구함과 아울러 이 합금의 실용화에 있어서 가장 중요한 특성중의 하나인 자성의 경시안정성을 분석하였다. 종래 우수한 자성특성을 지니는 Co계 비정질 합금의 경우에 있어서 그의 근본적인 구조 불안정성 때문에, 자기적특성의 열적안정성과 투자율의 시간경과에 따른 감소현상 및 그 기구 등이 많이 조사되었으며, 이를 개선키 위한 각종 원소의 첨가효과, 열처리효과 등이 연구되었다⁽³²⁾. 그러나 Fe계 초미세 결정합금의 경우 본질적으로 결정구조를 지니고 있으므로 비정질 합금에 비해서는 자기적특성의 안정성이 훨씬 클 것으로 예상되나, 아직 이 분야에 대한 연구가 거의 없는 형편이다.

한편 본 연구에서는, 이와 같은 초미세 결정합금의 제조와 특성연구에 병행하여 금속-반금속 비정질 합금의 결정화 및 점성유동특성에 관한 연구를 수행하였다. 이는 초미세 결정합금이 비정질상의 결정화(원자의 이동)에 의해 얻어지는 만큼 이에 대한 기초적 연구가 초미세 결정조직의 형성과 기구에 관한 기초적 이해에 도움을 줄 것으로 기대하기 때문이다.

이 외에 본 연구에서는, 비정질합금 내지는 비정질상의 형

성과 이용에 관한 연구의 한 측면으로서 전년도에 Pr-Fe-B 합금의 볼 밀링(ball milling)에 의한 비정질화 및 이의 열처리에 의한 자기적경화(magnetic hardening) 현상에 대해 연구를 수행하였다⁽³³⁾. 여기서 볼 밀링은 장입된 원료금속분말간에 고속회전중 압접(cold welding)과 파괴과정이 반복되게 하면서 합금화가 일어나게 하며, 특성 조성의 합금의 경우 열역학적 요인으로 인하여 “준안정적 용해”⁽³⁴⁾가 일어나 비정질화 하도록 한다. 전년도 연구 결과, 수십시간의 밀링에 의한 Pr-Fe-B 합금은 비정질화 하며 이를 적정 열처리할 경우 $Pr_2Fe_{14}B$ 의 정방정 구조를 가진 주상(主相) 및 Pr-rich상으로 변태하면서 보자력이 최대 17.4kOe까지 증가하는 현상을 밝혔다. 금년도에는 이 합금계의 보자력을 더욱 증가시키기 위한 연구의 일환으로 소량의 Cu가 첨가된 Pr-Fe-B-Cu 4원 합금의 보자력에 미치는 제조조건 및 조성변화 효과가 체계적으로 조사되었다.

이상과 같은 각종 비정질 합금의 형성, 열처리 및 결정화 그리고 특성 등에 관한 연구를 통하여 비정질 합금의 특성향상 및 궁극적으로는 새로운 형태의 신자성 소재의 개발에 기여하고자 하였다.

참 고 문 헌

- (1) R. Hasegawa : J. Non-Crystall. Sol., 61 & 62 (1984) 725
- (2) 長谷川: 日本應用磁氣學會誌, 12 (1988) 30
- (3) 八木澤 猛: 鐵と鋼, 74 (1988) 1721

- (4) 李佾炯:發明特許, (1) 1989年 3月號 p.42, (2) 1989年 4月號 p.45
- (5) F.E. Luborsky : Amorphous Metallic Alloys, Butterworths, London (1983)
- (6) H. Warlimont : Mat. Sci. Eng., 99 (1988) 1
- (7) M. Takahashi, H. Fujimori and T. Miyazaki : JARECT Vol.10, Recent Magnetism for Electronics (ed. Y. Sakurai) OHMSHA, LTD. and North-Holland Pub. Co. (1983) 137
- (8) 荒川靖 : エレクトロニクス (1986) 50
- (9) 澤孝雄, 山田大樹, 猪俣浩一郎:日本應用磁氣學會誌, 14 (1990) 679
- (10) H.R. Hilzinger and W. Kunz : IEEE Trans. Mag., MAG-20 (1984) 1323
- (11) H.R. Hilzinger : Rapidly Quenched Metals (ed. S. Steeb, H. Warlimont), Elsevier Science Publishers B.V., (1985) 1695
- (12) K. Yamauchi, Y. Yoshizawa and S. Nakajima : Mat. Sci. Eng., 99 (1988) 95
- (13) R. Hiramatsu, K. Harada and I. Sasada : IEEE Trans. Mag., MAG-18 (1982) 1764
- (14) O. Arakawa, Y. Hirose and T. Onodera : Toshiba Review, 158 (1986) 33
- (15) 秋野直治, 中村晃, 北原覺 : 日本應用磁氣學會 第37回 研究會資料, (1984) 11

- (16) 荒川靖, 日下隆夫, 山田大樹: 東芝レビュー, 45 (1990) 527
- (17) 猪俣浩一郎: 日本應用磁氣學會誌, 9 (1985) 361
- (18) 重田政雄, 柴田和彦, 菅屋正達: 日本應用磁氣學會 第45回 研究會資料, (1986) 11
- (19) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: J. Appl. Phys., 64 (1988) 6044
- (20) 吉澤克仁, 山内清隆: 日本金屬學會誌, 53 (1989) 241
- (21) 中谷亮一, 小林俊雄, 大友茂一, 熊坂登行: 應用物理, 59 (1990) 688
- (22) 吉澤克仁, 山内清隆: 日本金屬學會會報, 28 (1989) 301
- (23) Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, T. Yamane and H. Sugihara: J. Appl. Phys., 64 (1988) 6047
- (24) 吉澤克仁, 小熊繁 平本明敏, 山内清隆: 日立金屬技報, 5 (1989) 13
- (25) 小林俊雄, 中谷亮一, 大友茂一, 熊坂登行: 日本應用磁氣學會誌, 12 (1988) 460
- (26) F.A.W. Dirne, H.J. de Wit and C.H.M. Witmer: Presented at MMM/Intermag Conf., Pittsburgh (1991) to be Published J. Appl. Phys.
- (27) K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto: Mat. Trans. JIM, 31 (1990) 743
- (28) K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto: Mat. Trans. JIM, 32 (1991) 93

- (29) Y. Fujii, H. Fujita, A. Seki and T. Tomida : Int. Symp. on 3d Transition-semimetal Thin Films, Sendai (1991) p.18
- (30) N. Kataoka, T. Shima and H. Fujimori : Presented at MMM/Intermag Conf. Pittsburgh (1991) to be Published J. Appl. Phys.
- (31) 諏訪部 緊和, 吉澤克仁, 西山俊一 : 日立金属技報, 7 (1990) 7
- (32) 成田 賢仁 等 : 電気学会技術報告(II部) 第 195号, アモルマス 磁性材料の現状と問題点, 電気学会 (1985)
- (33) T.H. Noh, W.Y. Jeung, I.K. Kang, S.H. Shin and J.J. Lee : Presented at MMM/Intermag Conf. Pittsburgh (1991) to be published J. Appl. Phys.
- (34) 新宮秀夫 : 日本金属学会会報, 27 (1988) 805

제 2 장 초미세 결정립의 Fe계 연자성 합금 연구

제 1 절 서 언

1988년 일본에서 Yoshizawa 등⁽¹⁾에 의해 우수한 연자성 특성을 가지는 Fe계 초미세 연자성 합금이 발표된 이래 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{(2)~(5)}. 이 재료는 종래까지 사용되어 오던 대표적인 Fe계 비정질 연자성 합금인 Fe-Si-B계에 소량의 Cu와 초기천이원소를 동시 첨가한 것으로서, 이들 원소들의 복합첨가가 초미세 결정립의 형성에 결정적인 영향을 주는 것으로 이해되고 있다.

초미세 결정립의 Fe-Si-B-Cu-M계(M은 초기천이원소) 합금은 종래의 대표적 연자성 비정질 합금인 영자왜 Co계 합금과 비교할 때 포화자속밀도가 높으며 동시에 투자율 또한 높은 값을 보이고 있다. 또한 비정질 합금은 준안정상이기 때문에 열적안정성이 좋지 않으나 Fe계 초미세 결정립 합금은 준안정상을 평형상으로 석출시켰기 때문에 열적안정성이 비정질 합금에 비하여 양호하다. 따라서 자기적·열적 성질이 우수한 이 Fe계 초미세 결정립 합금은 비정질 합금의 대체재료로서 고주파 자심재료, 자기차폐재료, 자기센서 등의 다방면에 걸쳐 응용성이 크게 기대되는 새로운 재료이다. 이에 본 연구실에서는 3년간에 걸쳐 이 재료에 대한 연구를 수행해 오고 있는데, 지난 1, 2차년도 연구에서는 Fe계 초미

세 결정립 연자성 합금의 조성 및 열처리 방법에 대하여 중점적인 조사가 행하여졌다.

그림 2.1은 1차년도 연구결과중 일부분을 나타낸 것으로 $Fe_{73.5}Cu_1M_3Si_{13.5}B_9$ (M은 Nb, Mo, W, V, Ta) 합금의 열처리 온도에 따른 교류실효 투자율을 나타낸 것이다. 그림 2.1에서 보는 바와 같이 교류실효 투자율은 M이 Nb 또는 Mo일때 가장 높게 나타났다.

Fe계 초미세 결정립 합금의 우수한 연자기 성질은 Si이 고용된 α -Fe 단일상의 석출에 의한 것으로 일반적으로 제안되고 있다^{(1)~(3)}. 2차년도 연구에서는 이러한 문제를 보다 확실히 규명하기 위하여 Fe-Cu-Nb-Si-B계 합금에서 반금속의 함량비(Si/(Si+B))의 변화가 자기적 성질에 미치는 영향을 조사하였으며, 그림 2.2에 그 결과를 보여주고 있다.

그림 2.2로부터 자기적 성질은 반금속의 양에 따라 복잡하게 변하고 있는데 이러한 결과의 명확한 해석을 위하여 미세조직 관찰 및 열자기분석실험을 수행하였다. 그 결과 Si량이 증가함에 따라 투자율이 증가하는 이유는 2상 구조에서 α -Fe(Si) 단상 구조로의 천이에 의한 것임을 알 수 있었다. 또한 2차년도 연구에서는 Fe-Cu-Mo-Si-B 합금계에 대하여 α -Fe 결정립의 크기를 감소시켜 연자기 성질을 더욱 향상시키기 위해 핵생성을 많이 형성시켜 줄 수 있는 2단열처리 방법에 대하여도 조사하였다.

최종년도인 본 3차년도 연구에서는 지난 1, 2차년도의 연구결과를 토대로하여 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 합금의 연자성 특성을 획기적으로

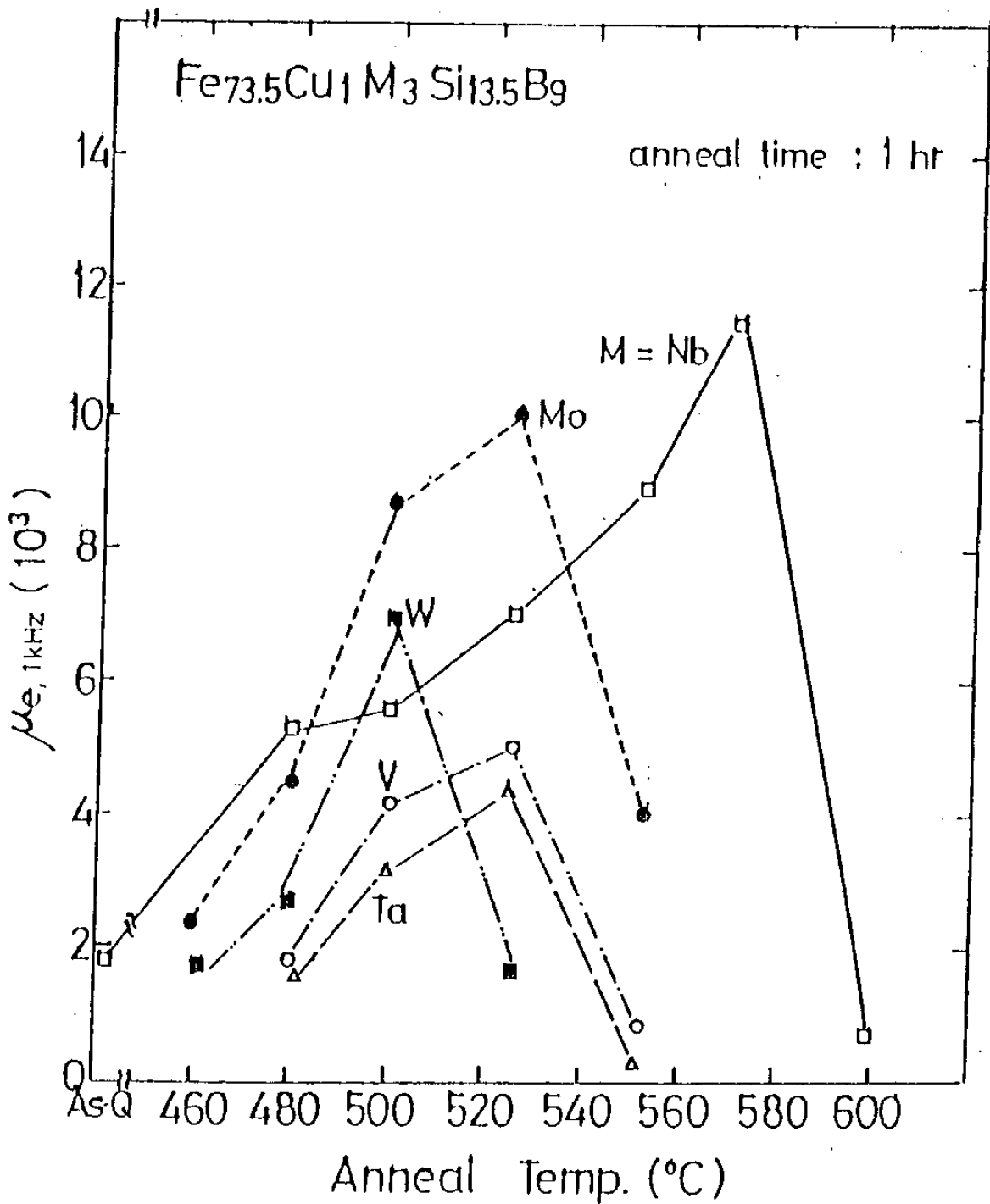


Fig. 2.1 The results for the magnetic permeability as a function of annealing temperature for $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{M}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ ($M = \text{V, Nb, Mo, Ta, W}$) alloys. Annealing time is 1 hour for all the alloys.

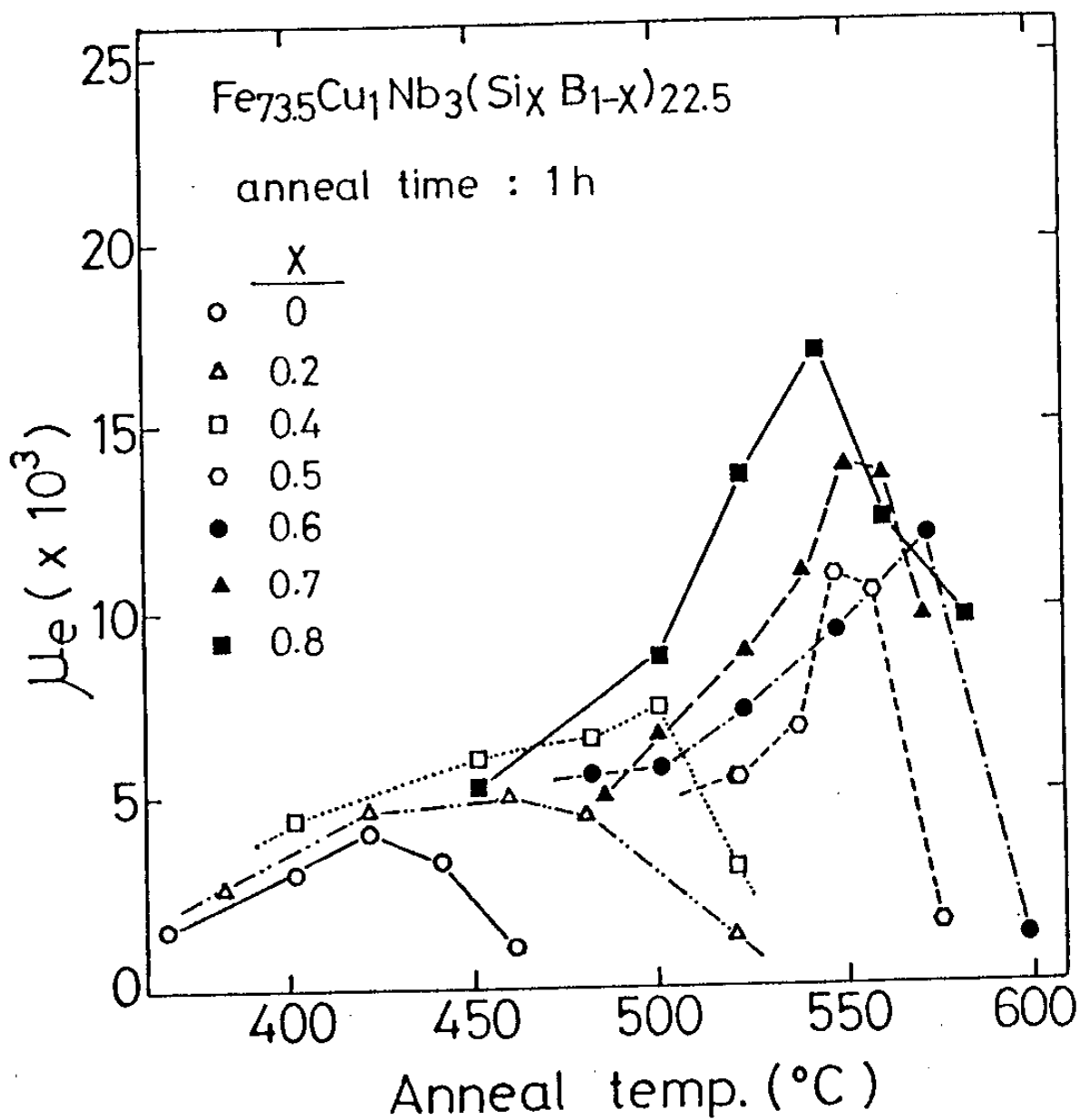


Fig. 2.2 The results for magnetic permeability as a function of annealing temperature for $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3(\text{Si}_x\text{B}_{1-x})_{22.5}$ ($x=0\sim 0.8$) alloys.

로 향상시키기 위한 제조조건의 확립에 주력하였다.

제 2 절 초미세 결정합금의 연자성 기구

80년대말 초미세 결정립 연자성 합금이 개발된 이래 이들 합금의 우수한 연자성 특성을 나타내는 원인에 대하여 많은 연구가 있어 왔다^{(3),(6)}. 종래의 연자성 재료에서는 결정립의 크기가 증가함에 따라 연자성 성질이 향상되나, 초미세 결정립 합금은 이와 정반대의 경향을 보이고 있다. 즉 결정립의 크기가 증가함에 따라 연자성 성질이 열화된다. 이것은 결정립의 크기 변화에 따라 연자성 기구가 변하는 것을 의미하는 것으로써 본 절에서는 이 두가지에 대하여 간단히 고찰해 보고자 한다.

대표적인 연자성 성질에는 투자율과 보자력이 있으나 본 절에서는 보자력에 주로 한정하여 기술하고자 한다. 일반적으로 투자율의 크기는 보자력의 크기에 반비례하므로, 투자율 특성은 보자력 특성으로부터 이해할 수 있을 것이다.

1. 종래 재료에서의 연자성 기구

종래에 사용하던 재료들의 예를들면 permalloy, Si-steel, sendust, soft ferrites에 대하여 보자력에 미치는 여러가지 인자에 대한 영향을 검토한 결과 다음과 같은 관계식을 얻었다^{(7),(8)}.

$$H_c \propto \frac{(AK_i)^{1/2}}{M_s \cdot D} \dots\dots\dots(2.1)$$

여기서 A는 교환상수(exchange constant), K_i 는 결정자기이방성(K_i), 유도자기이방성(K_u) 및 자왜이방성(λ_s)들을 포함하는 총체적 자기이방성을 나타낸다. 또한 M_s 는 포화자화이고 D는 결정립의 직경이다. 식(2.1)에서 알 수 있는 바와 같이 보자력을 감소시키기 위해서는 A와 K_i 를 줄이고, M_s 와 D를 증가시켜야 한다. 실제로 종래의 연자성 합금에서 연자성 특성을 향상시키기 위하여 K_i 과 λ_s 를 동시에 영이 되도록 하는 합금설계와 재료내의 불순물의 양을 감소시키고 결정립 D의 크기를 증가시키기 위한 제조공정의 개선을 추구해왔다.

2. 초미세 결정립 합금

초미세 결정립 합금에서 결정립의 크기가 보자력에 미치는 영향에 대해서는 아직까지 확실히 규명되지 않은 상태이다. 최근 Herzer⁽³⁾는 1970년대 비정질 자성재료의 자화거동을 연구하기 위하여 사용된 이방성 분산모델(random anisotropy model)을 원용하여 결정립의 크기가 보자력 및 투자율에 미치는 영향을 설명하고자 하였다. 본 항에서는 이방성 분산모델과 Herzer의 이론적 전개에 대하여 살펴보기로 한다.

이방성 분산모델이 R. Harris 등⁽⁹⁾에 의해 처음 제시된 것은 1973년으로써 이 모델의 핵심적인 내용은 비정질 재료에서 각 이

온의 스핀방향이 무질서한 방향의 국부적 이방성 자기장(local anisotropy field)의 영향을 받는다는 것이다. 1977년 Chi와 Alben⁽¹⁰⁾은 이 모델을 이용하여 비정질 재료의 자화거동을 몬테 카를로(Monte Carlo) 방법을 사용하여 연구하였다. 이 연구를 통하여 그들은 국부적 일축자기이방성의 크기 K 와 교환상수 J 의 비(K/J)에 따른 보자력의 크기를 구하였는데, (K/J)의 값이 3보다 작을 때 보자력의 값이 비정상적으로 작다는 것을 관찰하였다. 이에 대한 이유를 그들은 다음과 같이 설명하고 있다. 이방성 분산모델에 의하여 스핀은 무질서한 방향으로 배열되려고 하나 어떠한 영역내에서는 강한 교환작용(exchange coupling) 때문에 스핀의 방향이 거의 같게 된다. 이것은 실질적으로 국부적 일축자기이방성의 값이 작아지는 것을 의미한다. 수학적으로 실질적인 자기이방성 $K_{\text{eff}}=K/\sqrt{N}$ 으로 나타내어 지는데 여기서 N 은 커플링 영역내의 스핀 수이다⁽¹¹⁾. 요약하면 (K/J)의 값이 작은 비정질 재료에서 스핀의 방향이 거의 일정한 커플링 영역이 존재하는데 이는 자기이방성의 실질적인 감소를 의미하며 따라서 보자력이 감소하게 된다고 할 수 있다.

그후 Alben 등⁽¹²⁾은 재료내의 에너지밀도를 현상학적인 변수를 사용하여 이러한 현상을 수학적으로 정립하였는데 그 결과 자기이방성에 의한 평균 에너지밀도가 커플링 영역의 크기를 나타내는 ℓ 의 6승에 의존한다는 것을 보였다. 이것은 K_{eff} 가 ℓ^6 에 의존하는 것을 의미한다. 가장 최근에 Herzer⁽³⁾는 이것을 원용하여 초미세 결정립 합금의 자기적 거동을 설명하고자 하였다. 기본적인 개념은

그림 2.3에 나타나 있는데, 그림 2.3에서 D 는 커플링된 영역의 크기를 나타내는데 초미세 결정립 합금에서 결정립의 크기에 해당하며 앞의 비정질 재료에 적용했던 이방성 분산 모델에서는 ℓ 값에 해당한다. L_{ex} 는 강자성 교환길이(ferromagnetic exchange length)로서 이것은 자벽이론의 기본적인 변수이며 다음과 같이 주어진다⁽¹³⁾.

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{K}} \dots\dots\dots(2.2)$$

여기서 A 는 현상학적인 상수로서 교환작용의 크기를 나타낸다. 그림 2.3에서 $N = (L_{ex}/D)^3$ 이므로

$$K_{eff} = \frac{K}{\sqrt{N}} = K \left(\frac{D}{L_{ex}} \right)^{3/2} \dots\dots\dots(2.3)$$

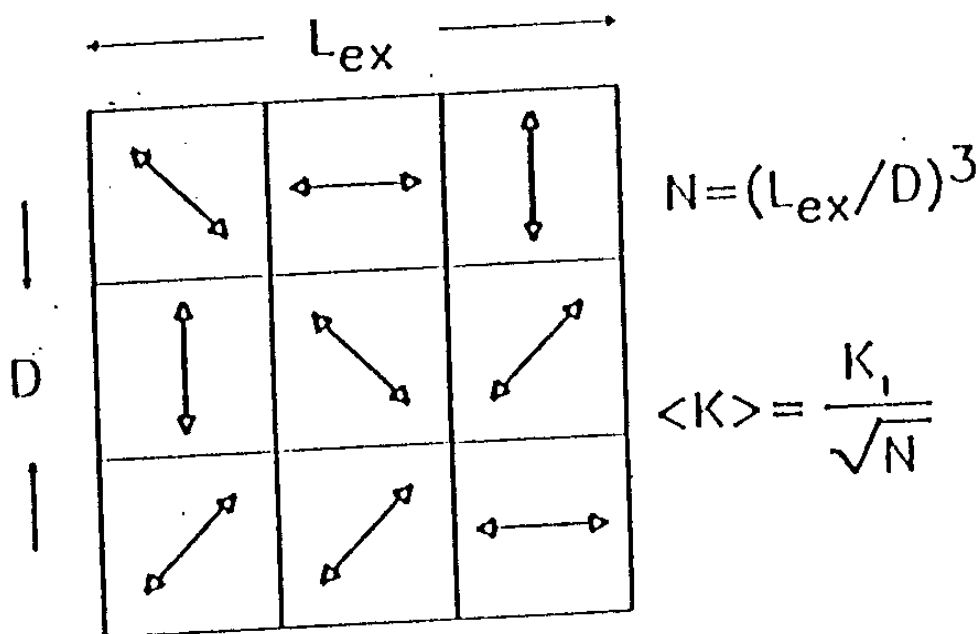


Fig. 2.3 Schematic representation of the random anisotropy model. The arrows indicate the randomly fluctuating magnetocrystalline anisotropies

으로 된다. 식(2.2)에서 K 대신 K_{eff} 를 대입하고, K_{eff} 의 값으로 식(2.3)을 대입해서 K_{eff} 에 대하여 풀면 다음과 같은 식을 얻는다.

$$K_{\text{eff}} = \frac{K^4}{A^3} D^6 \dots\dots\dots(2.4)$$

식(2.4)로부터 K_{eff} 는 D^6 에 의존함을 알 수 있는데 이는 비정질 재료에서 K_{eff} 가 l^6 에 의존한다는 것과 대응된다. 여기서 구한 K_{eff} 를 Bozorth⁽¹⁴⁾의 coherent spin rotation 결과를 사용하여 보자력 및 투자율과 연관시키면 다음과 같다.

$$H_c = \frac{P_c K^4 D^6}{M_s A^3} \dots\dots\dots(2.5)$$

$$\mu_i = \frac{P_\mu M_s^2 A^3}{\mu_0 K^4 D^6} \dots\dots\dots(2.6)$$

여기에서 P_c 와 P_μ 는 비례상수로서 1에 가까운 값을 가지는 것으로 알려져 있다⁽³⁾. 식(2.5)와 (2.6)으로부터 보자력은 D^6 에 비례하고 투자율은 D^6 에 반비례한다. Herzer⁽³⁾에 의하면 식(2.5)와 (2.6)은 D 가 L_{ex} 보다 작은 경우에 적용되며, Fe-Cu-Nb-Si-B계 합금인 경우 L_{ex} 는 35nm 정도로 계산된다. 다시 말하면 Fe-Cu-Nb-Si-B계 초미세 결정립 합금에서 결정립의 크기가 35nm보다 작으면 보자력은 D^6 에 비례하고 투자율은 D^6 에 반비례하게 된다. Herzer가 제안한 식들은 실험에 의해 증명되었으며 이에 대한 결과를 그림2.4에 나타내었다. 그림2.4로부터 알 수 있듯이 결정립의 크기가 약 35nm보다 작으면 보자력은 D^6 에 비례하며, 결정립의 크기가 이보다 커지면 본 절의 초기에 설명한 바와 같이 D 에 반비례한다.

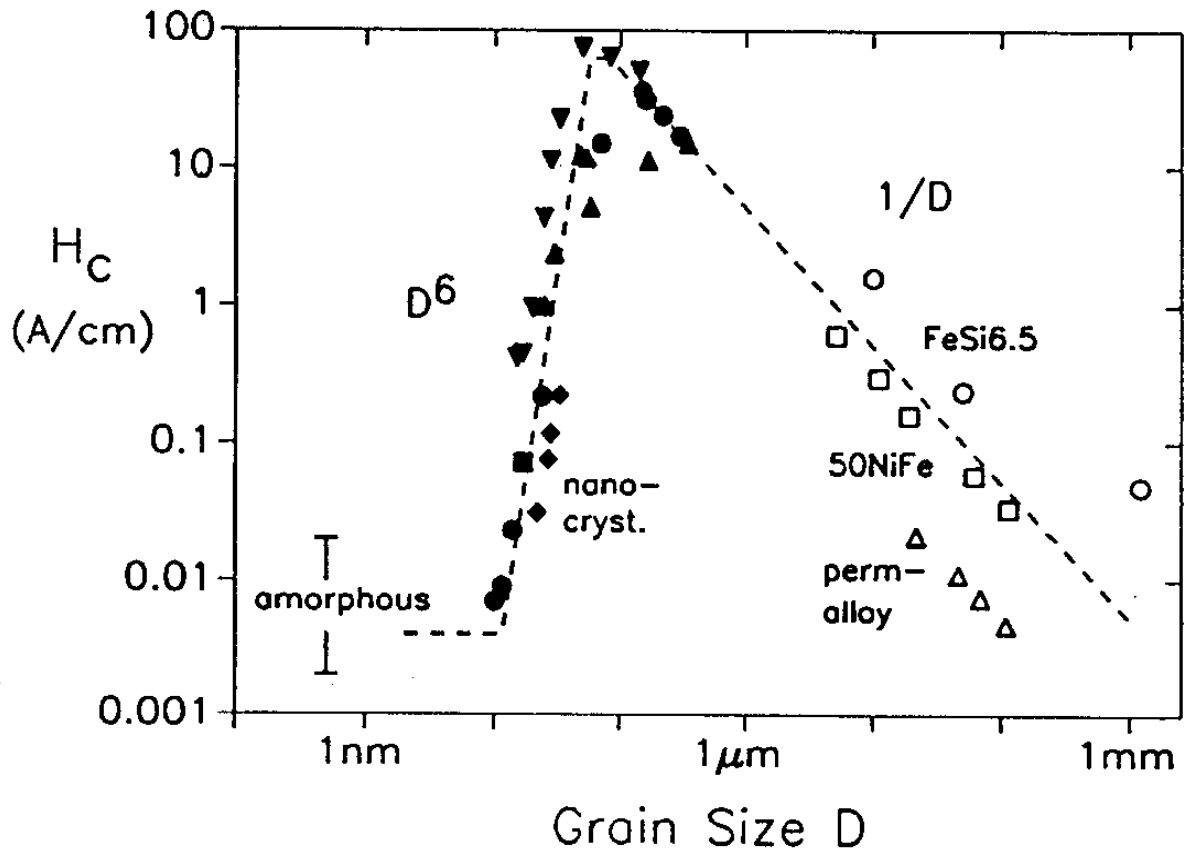


Fig. 2.4 Coercivity(H_c) versus grain size(D) for various soft magnetic alloys. ((\blacktriangle) FeNbSiB and (\bullet) FeCuNbSiB, (\blacklozenge) FeCuVSiB, (\blacksquare) FeZrB and (\blacktriangledown) FeCoZr.

본 절에서 살펴본 바와 같이 초미세 결정립 합금에서 연자성 성질은 결정립의 크기에 상당히 민감하며, 좋은 연자성 성질을 얻기 위해서는 결정립의 미세화가 반드시 필요하다.

제 3 절 실험 방법

1. 비정질 리본의 제조

가. 비정질 리본의 제조 장치

단롤법(single roller method)에 의한 비정질 리본을 제조하기

위해서는 1차 용해한 모합금을 재용해하기 위한 용해장치, 용해시 산화를 방지하고 용탕을 분출시키기 위한 inert gas(본 연구에서는 Ar을 사용)의 제어장치 및 노즐을 통하여 분출되는 용탕을 급속 응고시키기 위한 냉각용롤 및 그롤의 회전속도를 제어하는 장치가 기본적으로 필요하다. 본 연구에서 사용한 장치의 개략도를 그림2.5에 나타내었다.

모합금을 재용해하기 위하여 최대출력 6kW, 주파수 약 100kHz의 고주파 유도용해로(홍안개발(주) 제작)를 사용하였다. 도가니로는 내경 13mm, 외경 15mm의 석영관을 사용하였으며, 석영관의 하단부분은 용탕이 분출되도록 직경이 0.4~0.8mm 정도인 노즐을 원형의 형태로 가공하였다. 용탕의 온도는 digital 형태의 pyrometer(일본 Minolta사 Model TR630A)를 사용하여 측정하였다.

냉각용 롤은 열전달계수가 큰 순동으로 제작하였는데 자체적으로 용해, 주조 및 단조한 후 기계가공하였다. 롤의 폭은 약 40mm, 직경은 약 279mm이다. 롤의 직경은 롤의 회전속도로부터 용탕의 냉각속도와 직접적인 연관이 있는 롤의 회전 선속도를 계산하는데 필요하므로 정확하게 측정해야 하는데 여기서는 롤의 원주를 측정한 후 원주율로 나누어줌으로써 구하였다. 이 냉각용 롤을 회전시키기 위하여 최대 회전수가 6,000 rpm인 직류전동기(Nikki Denso Co.제, type N-715, controller NPK 80 type)를 사용하였다.

도가니의 승·하강을 위하여 피스톤의 행정거리가 25mm이고 최대압력이 9.9kgf/cm²인 air cylinder를 사용하였는데, 이 cylinder는

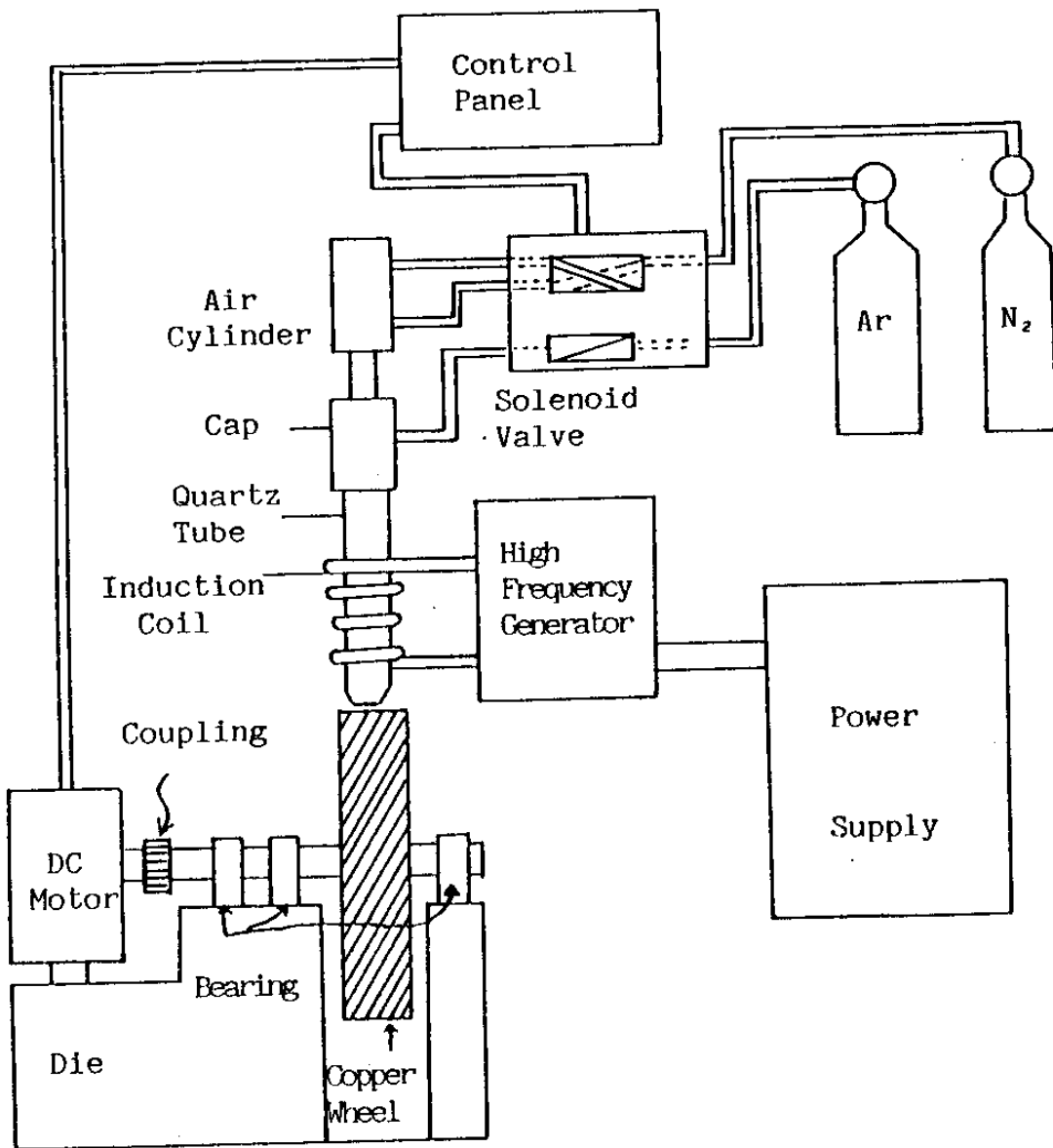


Fig. 2.5 Schematic diagram of apparatus used for manufacturing amorphous ribbons in this work.

기체역학에 의해서 작동되는 4-way 솔레노이드 밸브를 사용하여 제어하였다. 석영관이 하강한 후 0.2초 후에 분사가 되도록 timer를 사용하여 제어하였다.

나. 비정질 리본의 제조

비정질 리본을 제조하는 첫번째 단계로서 모합금을 용해해야 한다. 본 실험에서 사용한 합금조성은 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9(at\%)$ 으로서 각 원소를 balance(Chyo제, type JP-300W)로 평량하였다. 사용된 원소들은 순도가 99.9% 이상이다. B는 원소의 형태와 Fe-18wt% B의 합금형태의 두가지를 사용하였다.

모합금을 제조하기 위하여 진공 아크용해방법과 진공유도용해방법의 두가지를 모두 시도하였다. 전자의 경우는 용해가 간편하다는 이점이 있으나 제조된 ingot의 조성이 불균일하여 후자의 방법을 주로 사용하였다. 사용된 진공유도용해로는 최대용량이 15kW이며, 1회에 용해한 양은 300g 정도이다.

용해한 모합금을 분쇄하여 약 6g 정도를 석영관에 넣은 다음 전항에서 언급한 비정질 제조장치를 사용하여 리본을 제조하였다. 리본을 제조하는데 있어서 제조변수는 여러가지가 있겠으나 본 연구에서는 용탕의 온도와 냉각물의 회전속도만을 변화시키고 나머지 제조 변수는 고정시켰다. 본 실험에서 변화시킨 용탕온도의 범위는 $1240^{\circ}C \sim 1380^{\circ}C$ 이며, 물의 회전속도의 범위는 2000~3600 rpm이다.

2. 비정질 합금의 열처리

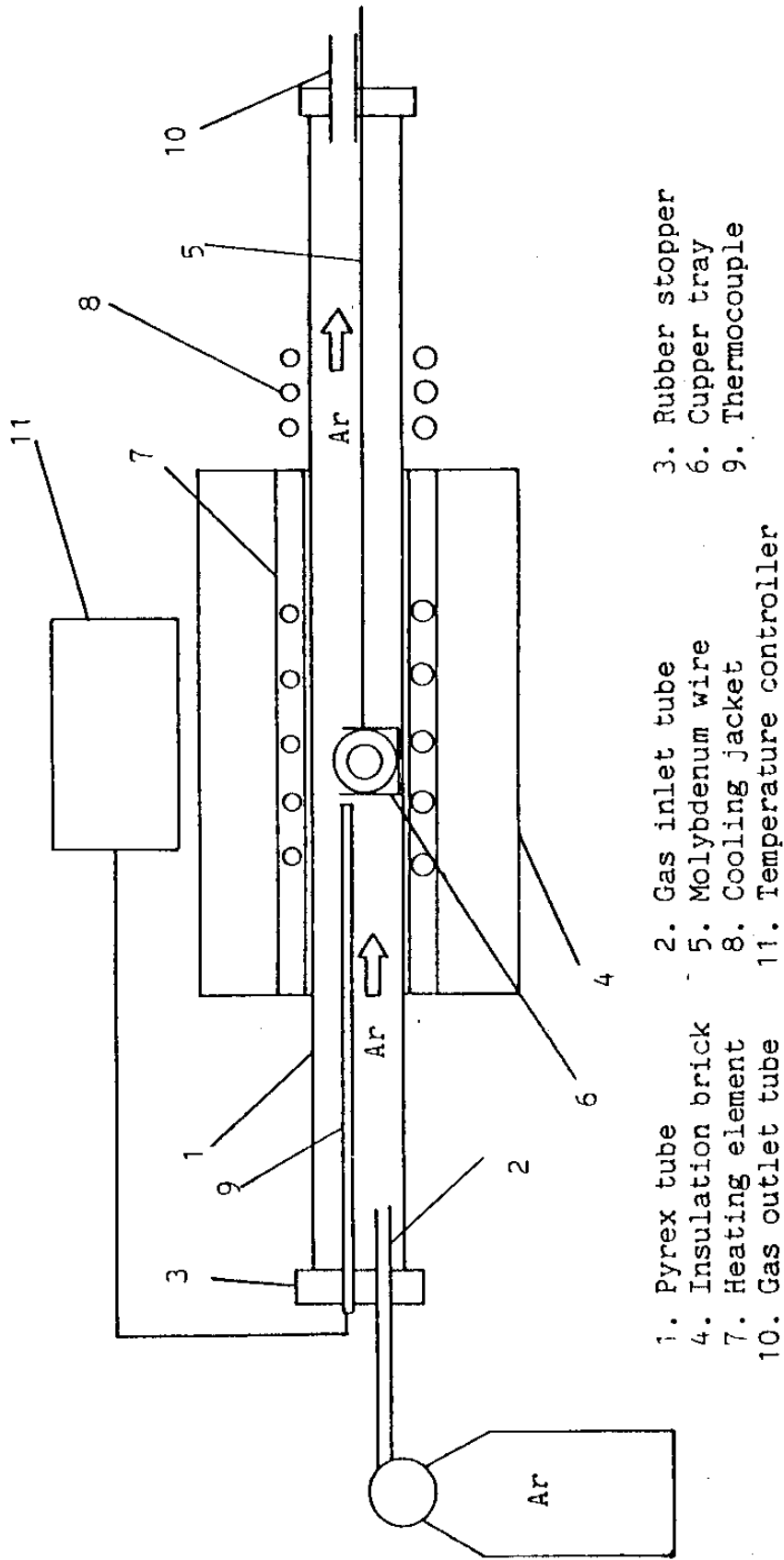


Fig. 2.6 Schematic diagram of the furnace used for heat treatment of amorphous alloys.

가. 비정질 합금리본의 열처리 장치

그림2.6에 비정질 리본의 열처리에 사용한 로의 개략도를 나타내었다. 이 로는 38mm ϕ ×560mm의 alundum tube에 chromel선을 자기장이 발생하지 않도록 그림2.7에 나타낸 방식으로 권선한 것을 사용하였다.

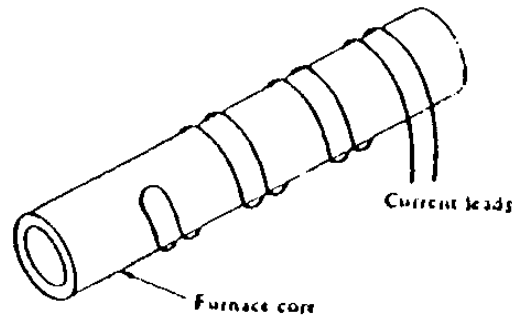


Fig. 2.7 Noninductive winding of a heating coil

제조된 비정질 합금의 열처리는 외경 21mm의 알루미늄 보빈에 ring 형태로 리본을 감은 후 진공봉입하여 일정시간 아닐링한 후 꺼내어 공냉시켰다. 이때 비정질 합금 리본을 보빈에 감은 후 열처리하는 이유는 열처리 후에 감아서 자심을 만들면 리본이 응력을 받아 자기적 특성이 열화할 우려가 있기 때문이다.

3. 특성 측정 방법

가. 비정질 형성여부의 조사

제조된 리본의 비정질 형성여부는 X선 회절시험으로 조사하였으며 회절곡선상에 peak가 나타나는가 확인하였다.

회절시험은 X-ray diffractometer(Rigaku, RU-200B)를 사용하였고, 실험조건은 Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation, scanning speed $4^\circ/\text{min}$ 로서 $2\theta=20\sim 120^\circ$ 까지 조사하였다.

나. 결정화온도(T_x)와 큐리온도(T_c) 및 포화자화량의 측정

(1) 결정화온도의 측정

각 비정질 합금의 결정화 개시온도를 알고 열적안정성을 평가하기 위하여 시차열분석(DTA) 실험을 행하였다. 약 1mm^2 크기로 시료를 잘게 자른 후 nickel dish에 넣고 N_2 분위기 중에서 상온에서 800°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 가열하였다. 이때 표준 시료는 Al_2O_3 를 사용하였다.

(2) 큐리온도 및 포화자화량의 측정

진동시료형자속계 (VSM) (Toei industry, model VSM-5)를 사용하여 잔류자화(M_r)-온도(T) 곡선으로부터 큐리온도를 구하였다. 측정 방법은 시료를 vibrating rod에 setting한 다음 15kOe까지 자장을 걸어주어 포화시킨 후 field를 제거하고 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 750°C 까지 가열하여 M_r - T 곡선을 얻었다. 이때 비정질 및 결정상의 자화 곡선상에서 자화값이 최대로 감소하는 부분에 접선을 그어 자화값이 영이 되는 축과 만나는 점을 큐리온도로 추정하였다. 또 5kOe에서의 자화량을 구하고 단위 중량당의 emu로 환산하여 포화자화량으로 결정하였다.

다. 자기특성의 측정

(1) 직류 자기특성 시험

제조된 리본의 급냉상태 및 열처리 상태의 자기적 특성을 조사하기 위하여 toroid 형태로 감은 시료에 대하여 직류자기특성 시험을 하였다.

toroid는 리본을 길이 150cm 정도로 잘라서 직경 약 20mm의 알루미늄 보빈에 감은 후 테프론 테이프로 고정시키고 그 위에 0.3mm ϕ 의 에나멜 동선으로 1차 코일을 40회, 0.23mm ϕ 의 동선으로 2차 코일을 n_2A (n_2 :보빈에 감은 2차 코일의 횟수, A:시료의 단면적(cm^2))가 0.7이 되도록 감아서 제작하였다.

직류자기특성의 측정시 가해진 자장은 두가지로 하였는데 B_{10} (10Oe에서의 자속밀도)과 B_r (잔류자속밀도)을 구하기 위해서는 10Oe, H_c (보자력)를 구하기 위해서는 0.1Oe를 가하였다. 매회 측정시마다 demagnetizing coil내에서 시편을 완전히 탈자시킨 후에 행하였으며 측정에 사용한 기기는 Toei 공업의 model TRF-5AH1 DC recording fluxmeter이다.

(2) 교류투자율의 측정

교류투자율은 그림2.8과 같은 maxwell bridge 회로에 의해 인덕턴스(L)값을 측정함으로써 구할 수 있으며 측정시 탈자자계는 30mOe, 탈자주파수는 1kHz, 탈자시간은 1분으로 하였고 측정자계는 5mOe로 하였다. 본 실험에서 L값은 impedance analyzer(Hewlett Packard Co., model 4192A)를 사용하여 측정하였다. 이와 같이 측정된 toroid 시료에 대한 교류투자율은 다음 식을 이용하여 얻을 수 있다.

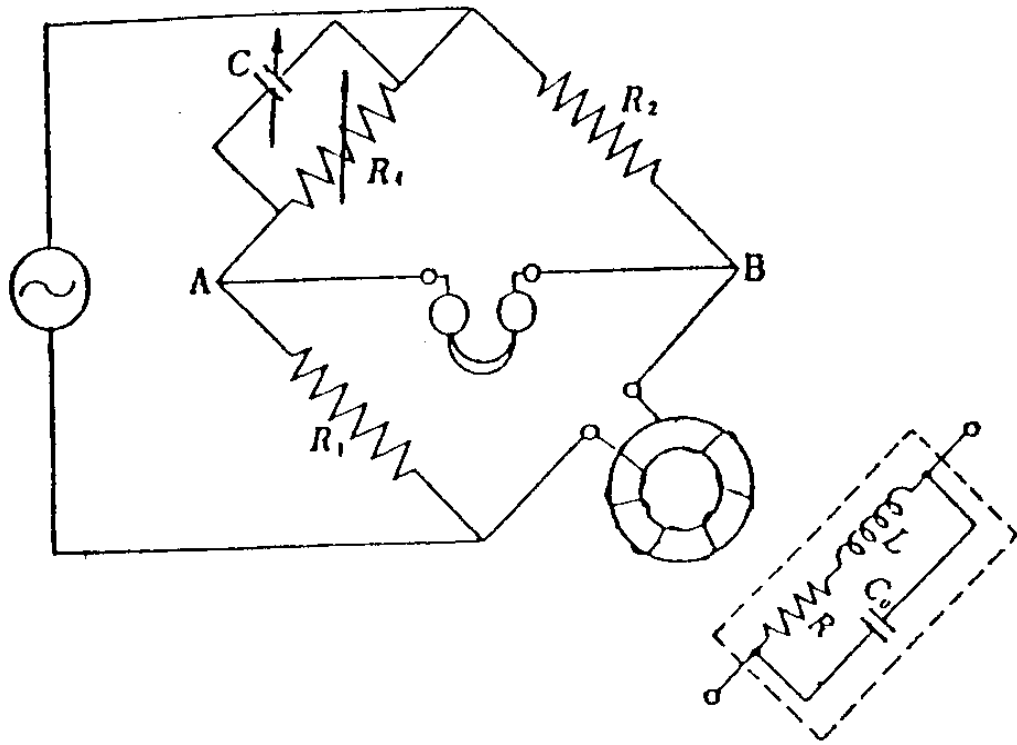


Fig. 2.8 Maxwell bridge and its equivalent circuit

$$\mu = \frac{Ld}{4SN^2} \times 10^9$$

여기에서 μ : 투자율, L: 인덕턴스(H), d: 토로이드 유효직경(cm)

S: 자심단면적(cm²), N: 코일의 감은 횟수

$$d = \frac{d_2 - d_1}{\ln(d_2/d_1)} \quad \begin{array}{l} d_1: \text{toroid 내경} \\ d_2: \text{toroid 외경} \end{array}$$

(3) 자왜의 측정

자왜에 의한 길이의 변화는 transducer에 의해 전기용량의 변화로 변환할 수 있으며 이 전기용량의 미소변화를 transformer ratio-arm bridge로 정밀하게 측정하여 자왜로 환산할 수 있다. 리본의 길이 방향으로 가하는 자계의 세기를 8kOe까지 변화시켜 자왜(λ)-자계(H) 곡선을 구하고, 이 곡선중의 체적자왜에 기인하는 직선부분을 H=0으로 외삽하여 구한 값을 자왜로 하였다.

4. 미세구조의 해석

열처리하여 결정화시킨 시편의 미세조직을 관찰하기 위해서 열처리된 리본을 양면분사형 전해연마기(전압 50V, 0°C의 ethanol perchloric acid(20% 용액))에서 연마한 후 투과 전자현미경으로 관찰하였다.

5. 표면거칠기(surface roughness) 측정

리본의 표면거칠기는 Tenco사의 α -step 200을 사용하여 측정하였다. 이 장비는 stylus형의 것으로서 stylus force는 15mg 정도이며 분해능은 5Å이다.

제 4 절 실험결과 및 고찰

1. 용탕온도의 영향

리본형태의 비정질 합금을 제조하기 위한 첫번째 제조조건으로써 용탕온도의 영향을 조사하였다. 그림 2.9~2.12는 회전률에 용탕을 분사할 때의 용탕온도가 자기적 성질에 미치는 영향에 대한 결과를 나타낸 것이다. 1kHz에서의 실효투자율($\mu_e, 1\text{kHz}$)에 대한 결과는 그림 2.9에 나타내었고, 보자력(Hc), 자기이력곡선에서 각형성의 정도를 나타내는 잔류자속밀도 B_r 과 B_{10} 의 비(B_r/B_{10}) 및 B_{10} (100e에서의 자속밀도)에 대한 결과들은 각각 그림 2.10, 2.11, 2.12에 나타내었다. 이때 그림 2.9~2.12에 나타낸 결과들은 최적의 제조조건과 열처리 조건에서 얻어진 값들이다. 분사시의 용탕온도는 1240°C에서 1380°C까지 변화시켰으며, 한가지 주목할 것은 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 합금의 용탕온도는 약 1200°C이다.

그림 2.9~2.12에 나타난 결과에서 보는 바와 같이 용탕의 온도가 증가함에 따라 초미세결정립인 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 합금의 연자기 성질이 크게 향상되고 있음을 알 수 있다. 즉, 용탕의 온도가 증가함에 따라 실효투자율과 각형비가 크게 증가하며, 보자력은 감소하고 있다. 실효투자율의 값은 용탕온도가 1240°C일때 1.2×10^4 정도의 낮은 값을 보이다가 용탕온도가 증가함에 따라 급격히 증가하여 용탕온도 1380°C의 경우 8.8×10^4 정도의 큰 값을 나타내고 있다(그림 2.9). 보자력은 다소 완만한 변화를 보여주고 있는데 용탕온도가 1240°C일때 15mOe정도이고 용탕온도가 1380°C일 경우

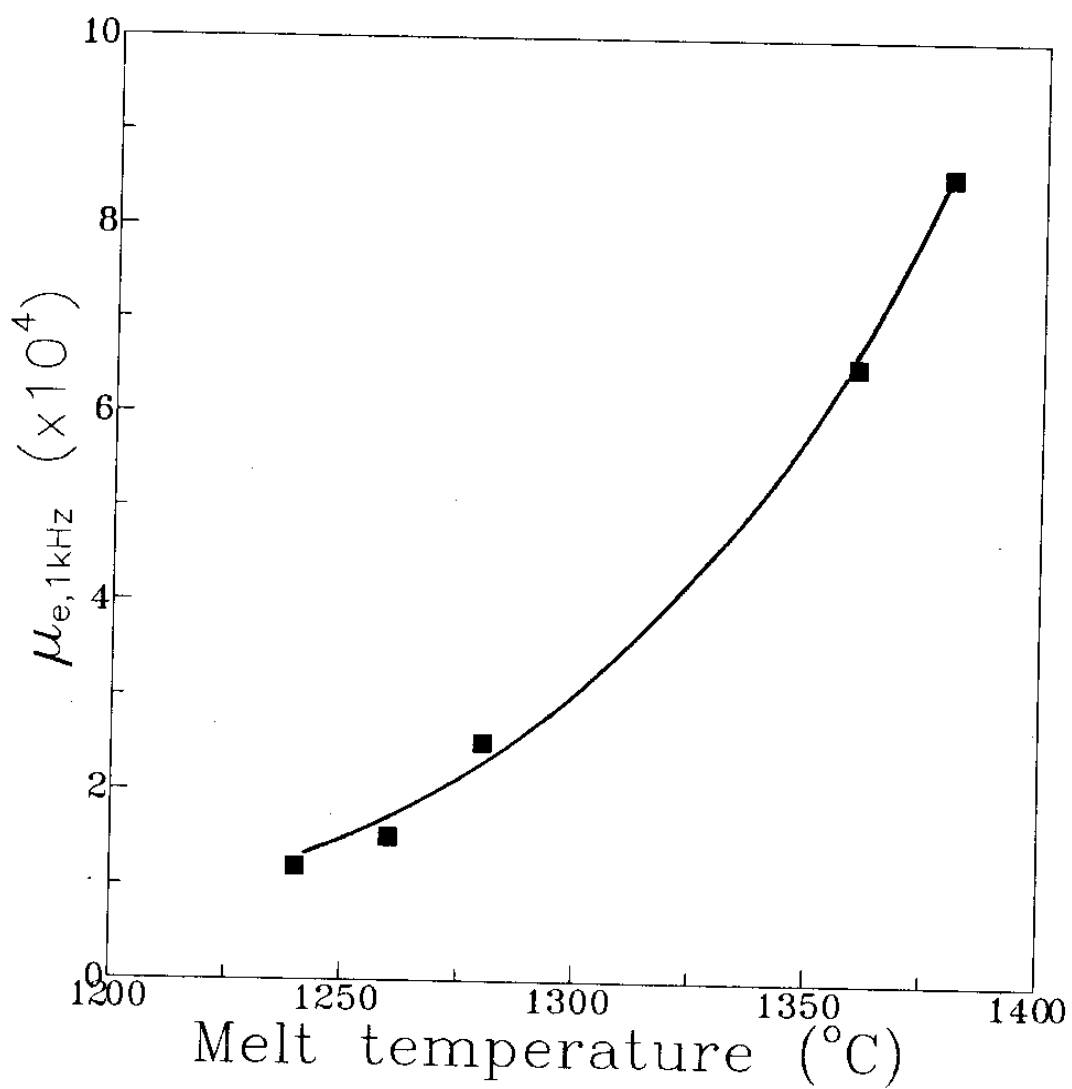


Fig. 2.9 The results for the effective initial permeability at 1kHz as a function of melt temperature.

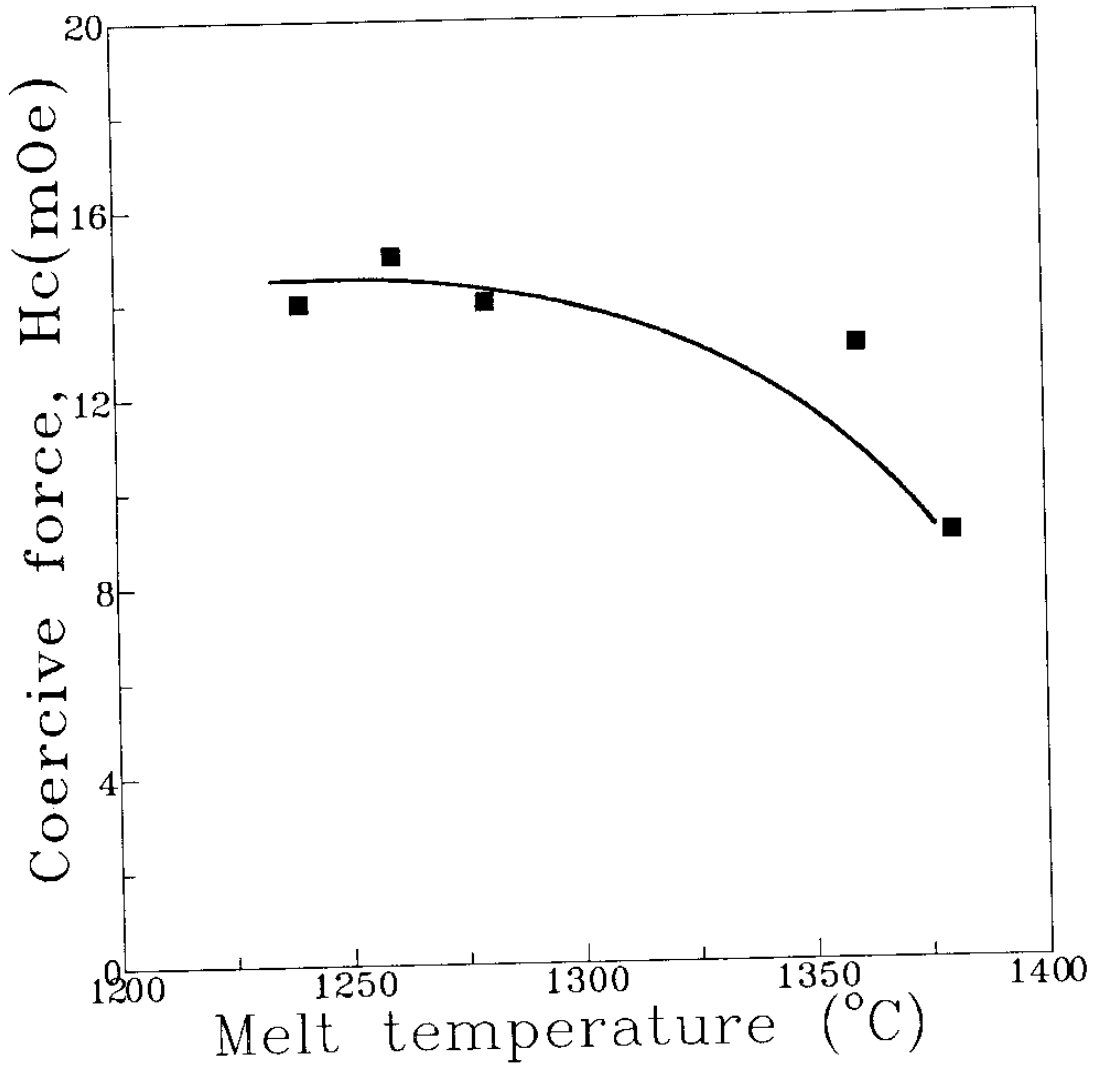


Fig. 2.10 The results for the coercivity as a function of melt temperature.

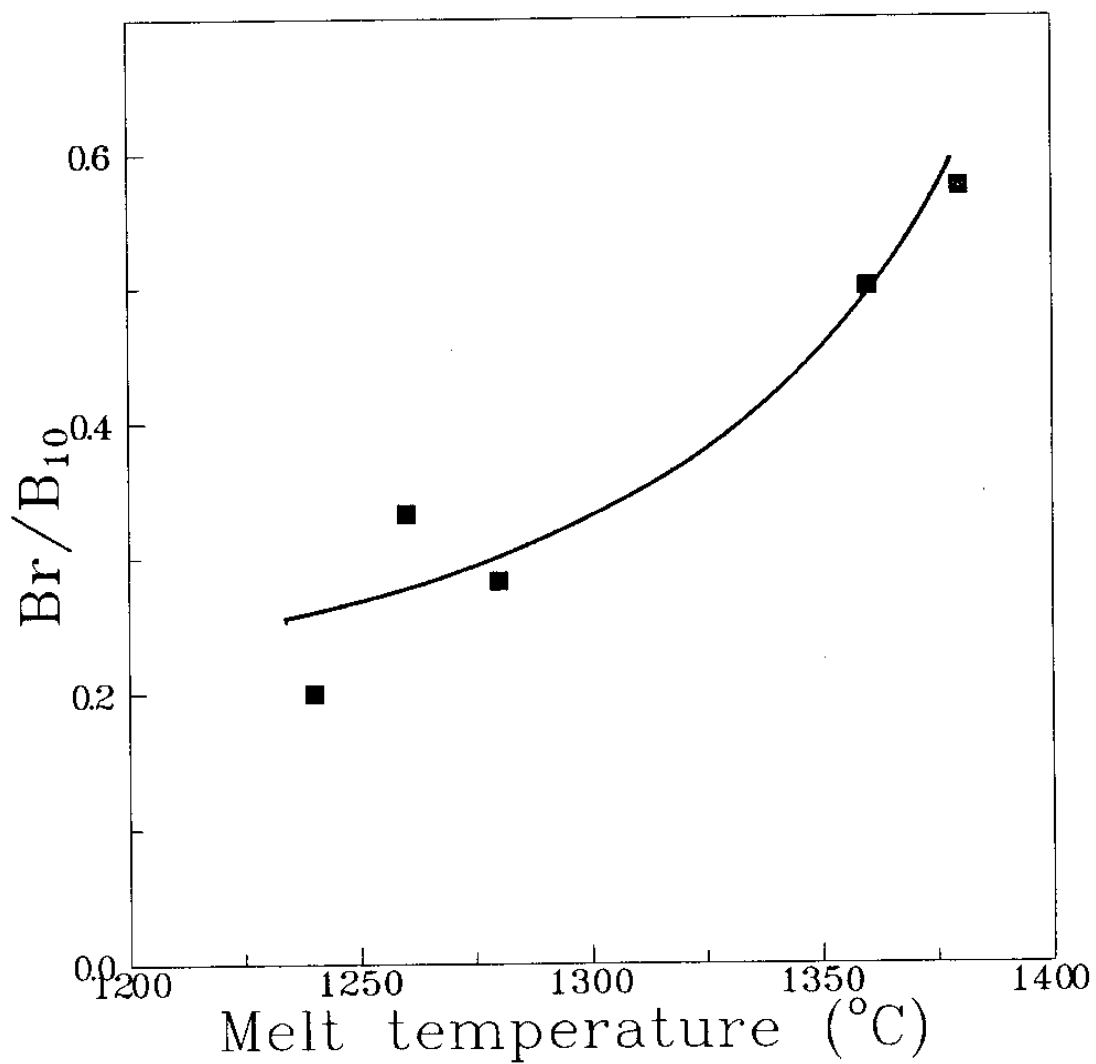


Fig. 2.11 The results for Br/B_{10} as a function of melt temperature.

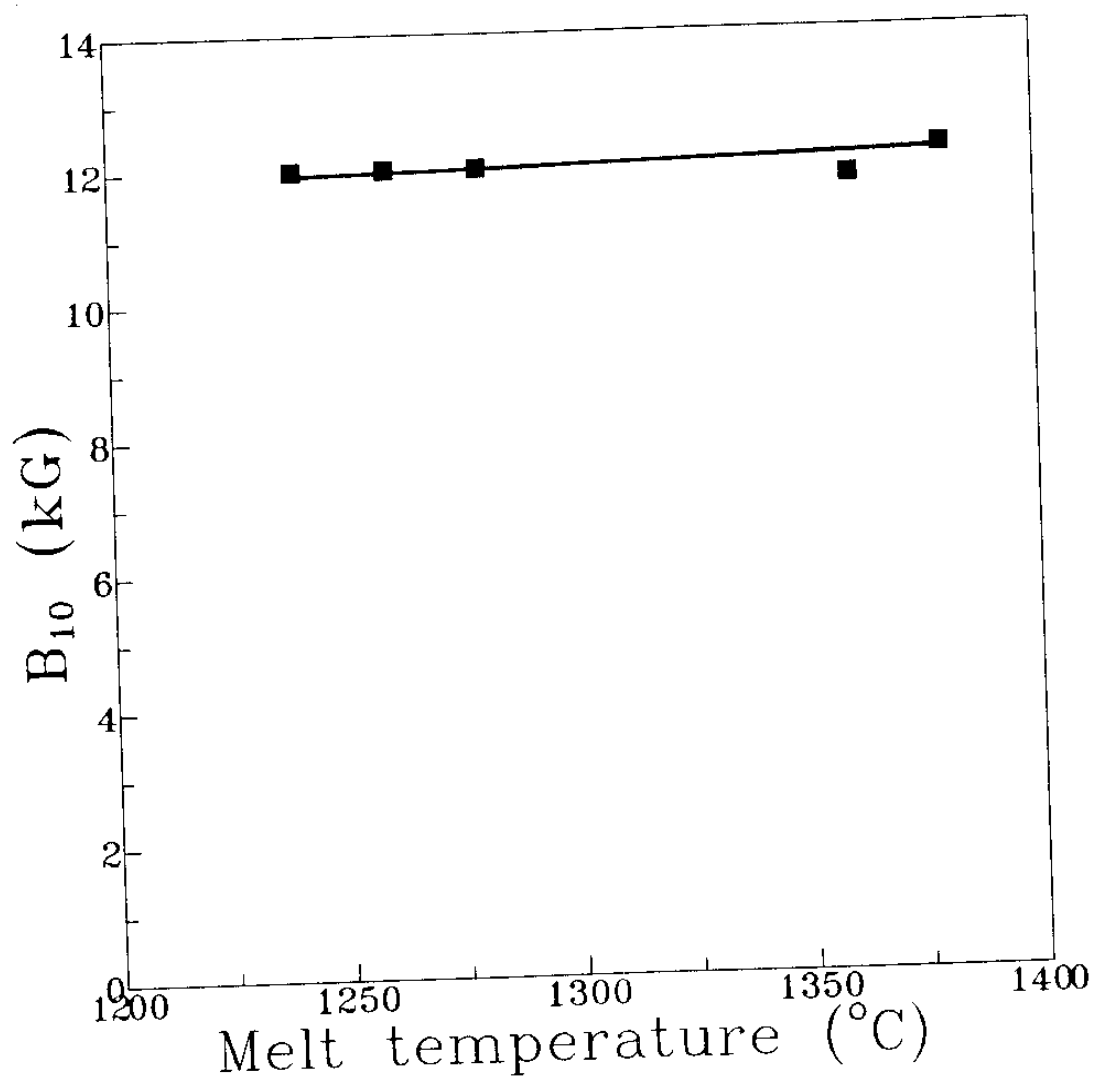


Fig. 2.12 The results for B_{10} as a function of melt temperature.

9mOe의 낮은 값을 보여주고 있다(그림 2.10). 각형비를 나타내는 B_r/B_{10} 도 실효투자율의 경향과 비슷하게 용탕온도가 증가함에 따라 증가하는 양상을 보여주나 증가속도는 실효투자율보다 완만하다(그림 2.11). B_{10} 은 용탕온도에 무관하게 거의 일정한 값을 보여주고 있는데(그림 2.12)이는 잘 알려진 바와 같이 포화자속밀도는 제조조건보다는 조성에 크게 의존한다는 사실을 확인시켜주고 있다.

용탕온도의 증가에 따른 연자성 특성의 향상은 여러가지 요인에 의하여 설명될 수 있겠으나 이 중 가장 주된 요인중의 하나가 용탕온도에 따른 원자배열에 의한 이방성의 변화에 의한 것으로 생각된다. 용탕의 온도가 증가할수록 열역학의 기본원리로부터 entropy에 의한 항이 커지게 되고 따라서 액체상태에서 원자배열의 무질서한 정도는 증가하게 된다. 이러한 용탕을 급속응고시켜 제조한 비정질 리본은 원자배열의 무질서한 정도가 크게 될 것이다. 그러나 이러한 일반론적인 것에만 의존해서 용탕온도의 증가에 의한 연자성특성의 급격한 향상을 설명하는 것은 무리인것 같이 보인다. 왜냐하면 일반적으로 액체상태에서 조성이 일정할때 온도에 따라 원자배열에 의한 entropy의 변화는 그리 크지 않기 때문이다. 일반적인 합금계에서는 용융온도보다 약간 높은 온도범위에서만 단거리 규칙도(Short Range Order, SRO)가 존재하고 그 이상의 온도에서는 원자배열이 거의 무질서한 것으로 알려져 있다. 그러나 어떤 합금계에서는 이종원자들 사이의 결합력(interaction)이 상당히 커서 액체상태에서도 상당한 온도범위에 걸쳐서 SRO가 존재하리라고 여겨진다. 실제로 액체상태의 금속을 급속응고시켜 비정질 금속을 제

조할 때 쉽게 비정질이 형성되는 합금 즉 비정질 형성능이 좋은 합금들은 이러한 종류에 해당된다. 비정질 형성능이 좋은 합금들이 큰 음의 혼합 enthalpy를 가지는 것도 이러한 맥락에서 이해된다. 따라서 본 연구에서 사용된 Fe-Si-B(-Cu-Nb)합금은 비정질 형성능이 가장 좋은 재료들 중의 하나이므로 액체상태에서도 상당한 온도범위에 걸쳐서 SRO가 존재하리라 생각된다. 요약하면 용탕온도 증가에 따라 연자성 성질이 크게 향상되는 것은 본 실험에서 행한 온도범위에서 용탕온도가 증가함에 따라 SRO가 감소하여(원자배열의 무질서도 또는 원자배열에 의한 entropy가 증가하여) 제조된 비정질 리본의 이방성이 감소하였기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 사실을 뒷받침하는 간접적인 증거는 그림 2.11에 나타낸 바와 같이 용탕온도 증가에 따른 각형비의 향상이다. 그림 2.13은 용탕온도가 낮은 경우(1240°C)와 높은 경우(1380°C)의 자기이력곡선을 나타낸 것인데, 이 그림에서 보는 바와 같이 용탕온도가 높을 경우 이력곡선의 기울기가 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. Br/B₁₀값은 재료내의 결정립의 방향성과 직접적인 연관이 있는 것으로써 이방성이 감소할수록 Br/B₁₀값은 어느 정도까지는 커지게 된다. 용탕온도가 1240°C인 경우 Br/B₁₀은 0.2정도를 나타내나 용탕온도가 증가함에 따라 증가하여 1380°C일때 0.6에 가까운 값을 보여주고 있다. 그런데 Chikazumi⁽¹⁵⁾에 의하면 본 연구에서 다루었던 재료와 같이 자화용이축이 <100>인 입방정 재료인 경우 이방성이 완전히 없는 경우 Br/B₁₀은 0.83으로 계산된다고 하였다.

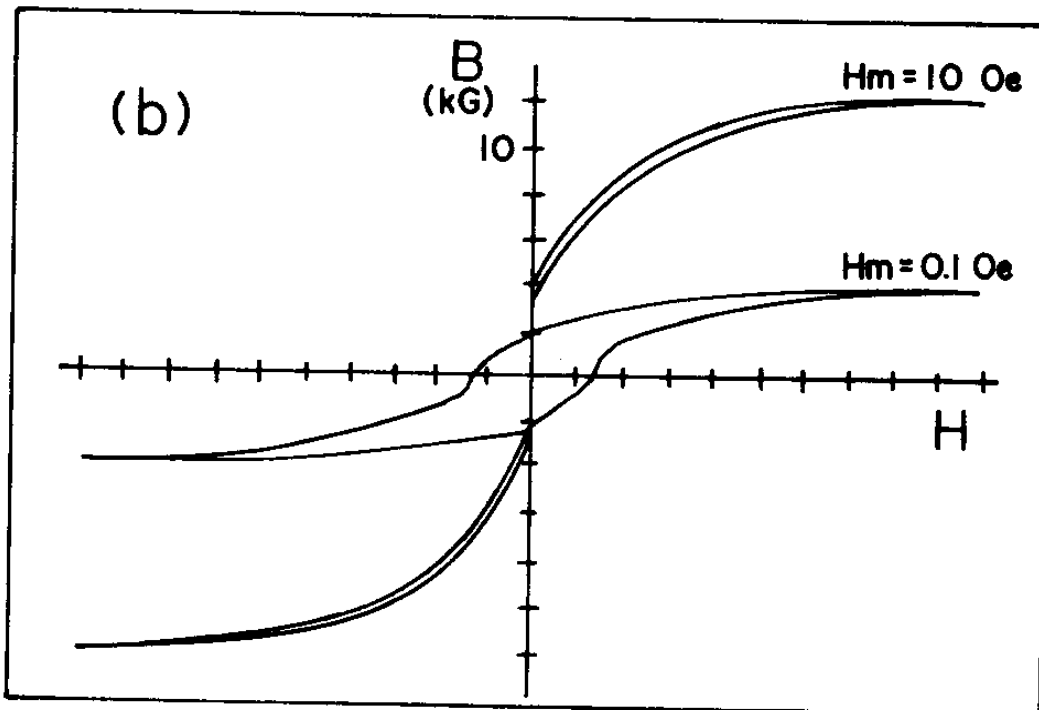
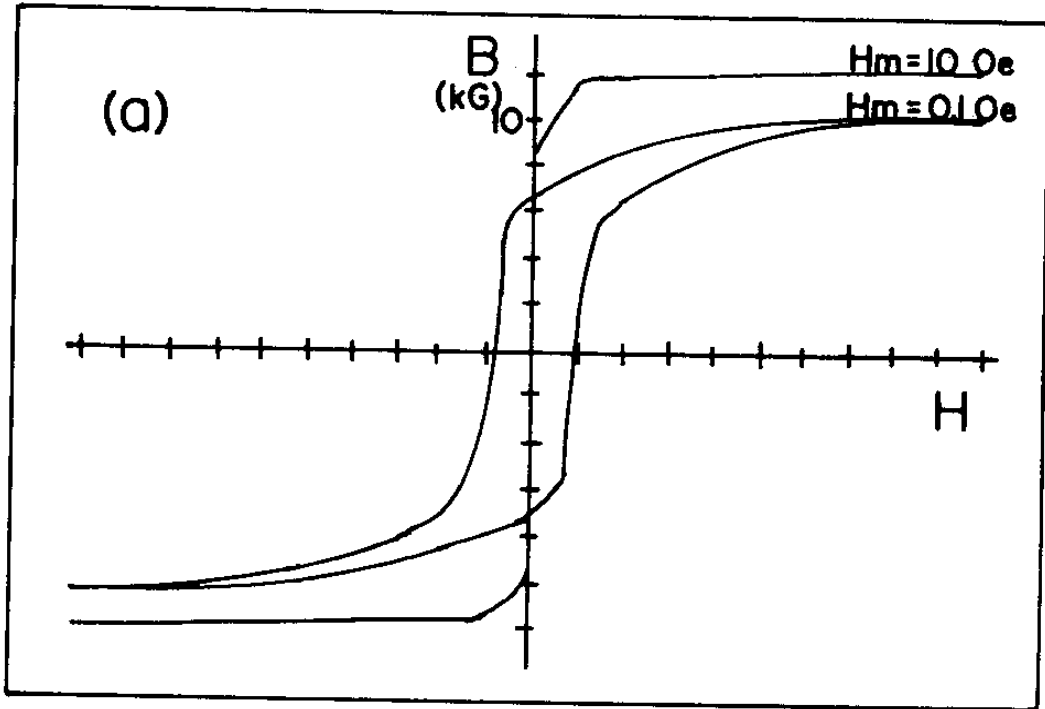


Fig. 2.13 Hysteresis curves for the ribbons fabricated at two different melt temperatures; (a) 1380°C, (b) 1240°C.

그러나 이 값은 재료내의 입계등의 결합에 의해 형성된 자유극을 무시하고 구한 값으로써 이러한 것을 고려할 경우 Br/B_{10} 의 값은 감소한다고 지적하고 있다. 이러한 관점에서 볼 때 용탕온도가 1380°C 일때 얻어진 0.6정도의 Br/B_{10} 값은 상당히 큰 것으로써 제조된 리본의 이방성이 상당히 작음을 알 수 있다.

용탕온도의 증가에 따른 연자성 특성 향상의 또다른 요인으로 생각되는 것은 비정질 상태에서 초미세결정립 상태로의 상변태시 핵생성과 관련된 문제를 들 수가 있다. 1,2차년도 보고서에서 이미 언급한 바와 같이 Fe-Cu-Nb-Si-B합금의 우수한 연자성은 비정질 상태의 리본을 열처리 함으로서 유효 결정자기이방성을 효율적으로 감소시킬수 있는 수 또는 수십 nm의 크기를 갖는 $\alpha\text{-Fe}$ 상의 형성에 크게 의존하는 것으로 이해되고 있다. 이러한 관점에서 볼 때 열처리 초기에 많은 수의 균일한 $\alpha\text{-Fe}$ 의 핵생성이 중요하다고 생각된다. 실제로 본계 합금에서 Cu가 이러한 역할을 하는 것으로 알려지고 있다. 그러나 여기서는 동일한 조성의 경우이므로 용탕온도에 따른 핵생성시 구동력의 관점에서 언급하고자 한다.

상변태의 고전적이론에 의하면 준 안정상에서 안정상으로의 상변태가 일어날때 새로운상(또는 핵)의 임계반경의 크기는 상변태를 일으키는 구동력에 반비례 하는 것으로 알려져 있다⁽¹⁶⁾. 다시 말하면 상변태에 의한 구동력이 크면 임계반경의 크기는 작아지고, 구동력이 작아지면 임계반경은 커지게 된다. 이러한 이론을 본 연구결과에 적용하면 온도가 높은 용탕을 급속응고시켜서 제조한 비정질 리본을 결정화시킬 경우 상변태에 따른 구동력의 크기는

온도가 낮은 용탕을 급속응고시켜 제조한 비정질 리본의 경우보다 크게 되므로 결정상의 임계반경이 작아지게 되며 따라서 상변태 초기에 많은 수의 균일한 핵을 생성시킬 수가 있을 것이다.

용탕온도의 증가에 따른 연자성의 향상의 또 다른 원인으로 는 입계를 구성하는 상의 변화를 생각할 수 있다. 그림 2.14는 용탕온도 1240°C와 1380°C에서 제조한 리본을 적정열처리한 경우 온도에 따른 잔류자화(Mr)량의 변화를 조사하여 본 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 용탕온도가 증가함에 따라 약 360°C의 Tc를 나타내는 상이 없어짐을 알 수 있다. 이는 계면상이라 생각되는 비정질상이 극히 작아지며 열적안정성이 우수한 α -Fe결정질로 완전히 변태됨을 시사하는 것으로 생각된다.

이외에도 용탕온도가 증가함에 따라 연자성 성질이 향상되는 요인으로는 제조된 리본의 표면거칠기(surface roughness)를 생각할 수 있다. 리본의 표면거칠기와 연자성 성질과의 관계는 그림 2.15로부터 이해할 수 있다. 이 그림은 이해를 돕기위하여 상당히 간략화하여 나타낸 그림이다. (a)는 표면거칠기가 0인 경우이고 (b)는 표면거칠기가 0이 아닌 경우이다. 자벽이 리본의 폭 방향으로 관통해 있다고 생각할 때 (a)와 같이 표면거칠기가 0인 경우는 자벽이 1에서 1'으로 이동할 때 자벽에너지의 변화가 없으나 (b)의 경우는 자벽이 2에서 2'으로 이동할 때 자벽크기의 증가로 인한 자벽에너지의 증가가 있게 되므로 자벽이동이 방해받게 되며 이는 연자성 성질을 열화시킬 것으로 여겨진다. 용탕의 온도가 높으면 점성이 작아지므로 표면거칠기가 작은 리본을 제조할 수 있고

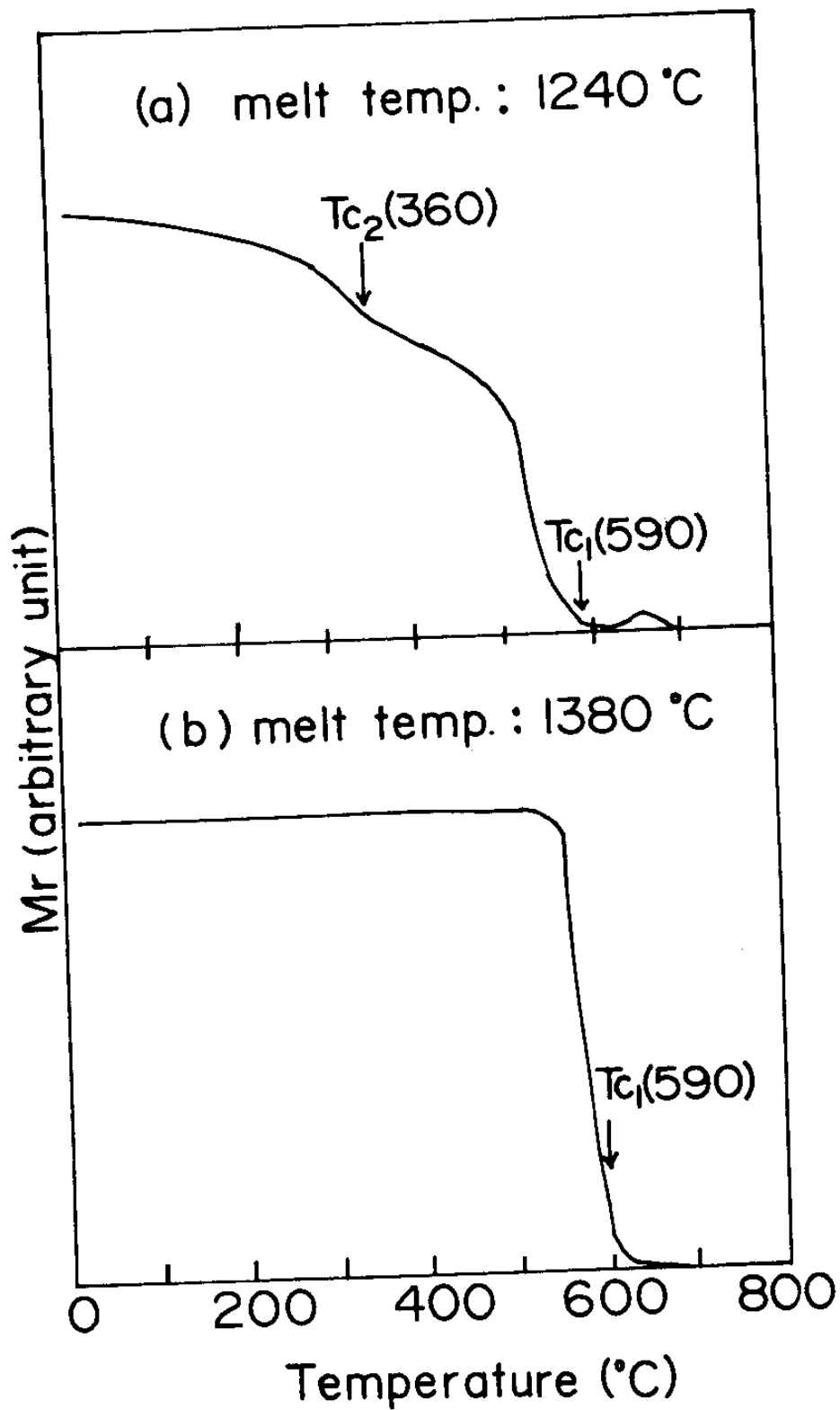


Fig. 2.14 Variation of the remanent magnetization with temperature. The arrows indicate the Curie temperatures.

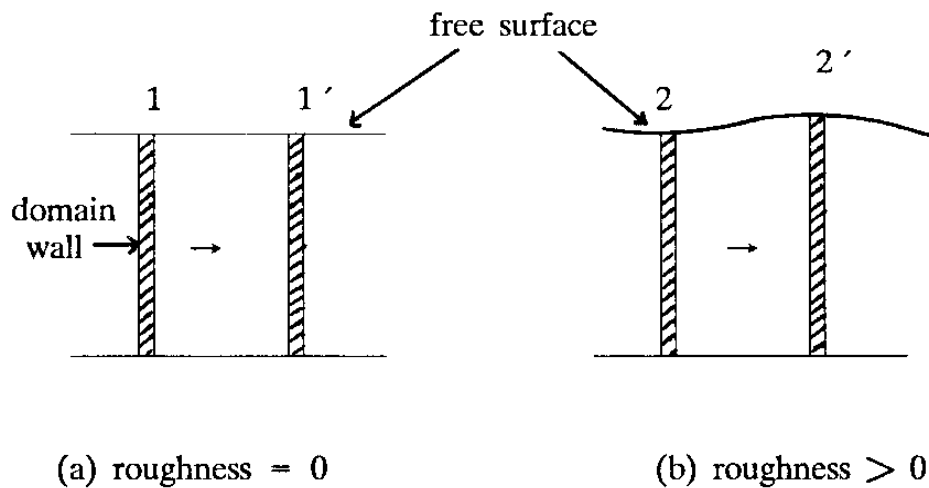


Fig. 2.15 A schematic illustration for domain wall motion at two different cases of surface roughness.

연자성 성질의 향상을 기대할 수 있을 것이다. 이러한 사실을 확인하기 위하여 여러온도의 용탕에서 제조된 리본의 표면거칠기를 측정하였으며, 그 결과 용탕의 온도와 비정질 리본의 표면거칠기 사이에 명확한 상관관계는 없으나 한가지 주목할 것은 용탕의 온도가 낮은 경우(1240°C) 측정된 표면거칠기의 값이 큰 편차를 보여주고 있다는 점이다.

전술한 바와 같이 본 실험에서 행한 1240°C~1380°C 온도범위에서 용탕의 온도가 증가함에 따라 자기적 성질이 대부분 단조 증가하고 있는데, 용탕의 온도를 더욱 증가시킬 경우 자기적 성질이 어떻게 변화하는가를 생각해 보는 것이 중요하다고 여겨진다. 물론 이것을 실험에 의해서 확인하는 것이 가장 바람직하나 본 연구실의 장비제약으로 확인이 불가능 하므로 여러가지 상황을 중

합하여 생각해 보기로 한다.

액체상태의 합금을 급속응고시켜서 고체상태의 비정질 합금을 제조하기 위해서는 응고 도중 결정화를 억제시켜야 하는데, 여기에서 가장 중요한 인자는 재료의 비정질 형성능과 용탕의 냉각속도이다. 전자는 재료의 고유한 특성이고 후자는 제조장치 및 제조방법과 관련된 외적인 요인이다. 비정질 형성능은 상평형도에서의 액상선 T_1 과 유리화 천이온도 T_g 의 차이 즉, $T_1 - T_g$ 에 의해서 가장 적절히 표시되는데 $(T_1 - T_g)$ 의 값이 작을수록 비정질 형성능이 좋게 된다. 상평형도에서 흔히 보는 바와 같이 T_1 은 조성에 따라 크게 변화하나 T_g 는 조성에 크게 의존하지 않으므로 깊은 eutectic 영역에서 $(T_1 - T_g)$ 값이 가장 작게 되므로 비정질 형성능이 이 영역에서 좋게되는 것은 바로 이러한 이유 때문이다. 그러나 재료의 고유한 비정질 형성능을 $(T_1 - T_g)$ 로 표시하였지만, 실제의 실험에서는 액상선 위의 어떤 온도 T 인 합금을 급속응고시키게 되므로 중요한 인자는 $(T - T_g)$ 가 된다. 따라서 일정한 제조방법과 제조장치를 사용하는 경우 냉각속도는 일정하지만 용탕의 온도가 너무 높으면 즉, $(T - T_g)$ 의 값이 너무 커지면 응고도중 결정화를 억제시키지 못하므로 비정질 리본을 제조할 수 없게 되어 자기적 성질의 향상을 기대할 수 없게 될 것이다. 부연하면 장치가 줄수 있는 냉각속도에 의해서 임계의 용탕온도가 정해지며, 이 임계의 용탕온도 이하의 범위내에서 용탕온도가 증가함에 따라 자기적 성질의 향상이 있으리라 생각된다. 그러나 이러한 결론은 온도변화에 따른 용탕의 점성등 다른 요인들을 고려하지 않았기 때문에 실제 적용

함에 있어서 주의를 요하리라 생각된다.

2. 냉각롤의 회전속도에 의한 영향

본 절에서는 제조조건중 용탕의 냉각속도와 직접적인 연관이 있는 냉각롤의 회전속도에 따른 자기적 성질의 변화를 살펴보았다.

앞서도 언급한 바와 같이 냉각롤의 회전속도는 2000rpm에서 3600rpm까지 변화시켰으며 다른 제조변수는 일정하게 하였다. 즉, 용탕의 온도는 1360°C, 분사시 Ar의 압력은 1.5kgf/cm², 노즐과 냉각롤 사이의 간격은 0.5mm로 하였다.

그림 2.16에서 보는 바와 같이 리본의 두께는 냉각롤의 회전수가 증가함에 따라 감소한다. 이것은 쉽게 예상되는 결과이며 냉각롤에 분사되는 용탕의 양이 일정하기 때문에 냉각롤의 회전속도가 증가함에 따라 리본의 두께가 감소하게 된다.

냉각롤의 선속도가 리본의 형상에 미치는 영향과 관련하여 한가지 더 언급할 사항은 냉각롤의 회전속도가 커짐에 따라 리본의 모서리(edge)부위가 다소 균일하지 않은 경향을 보이고 있는데 이는 냉각롤의 회전속도가 증가함에 따라 리본제조 안정성이 감소함을 의미한다.

그림 2.17~2.20은 냉각롤의 회전속도에 따른 자기적 성질의 변화를 나타낸 것이다. 실효투자율에 대한 결과를 그림 2.17에 나타내었고 보자력, Br/B₁₀ 및 B₁₀에 대한 결과를 각각 2.18, 2.19, 2.20에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 냉각롤의 회전속도가 3600rpm으로

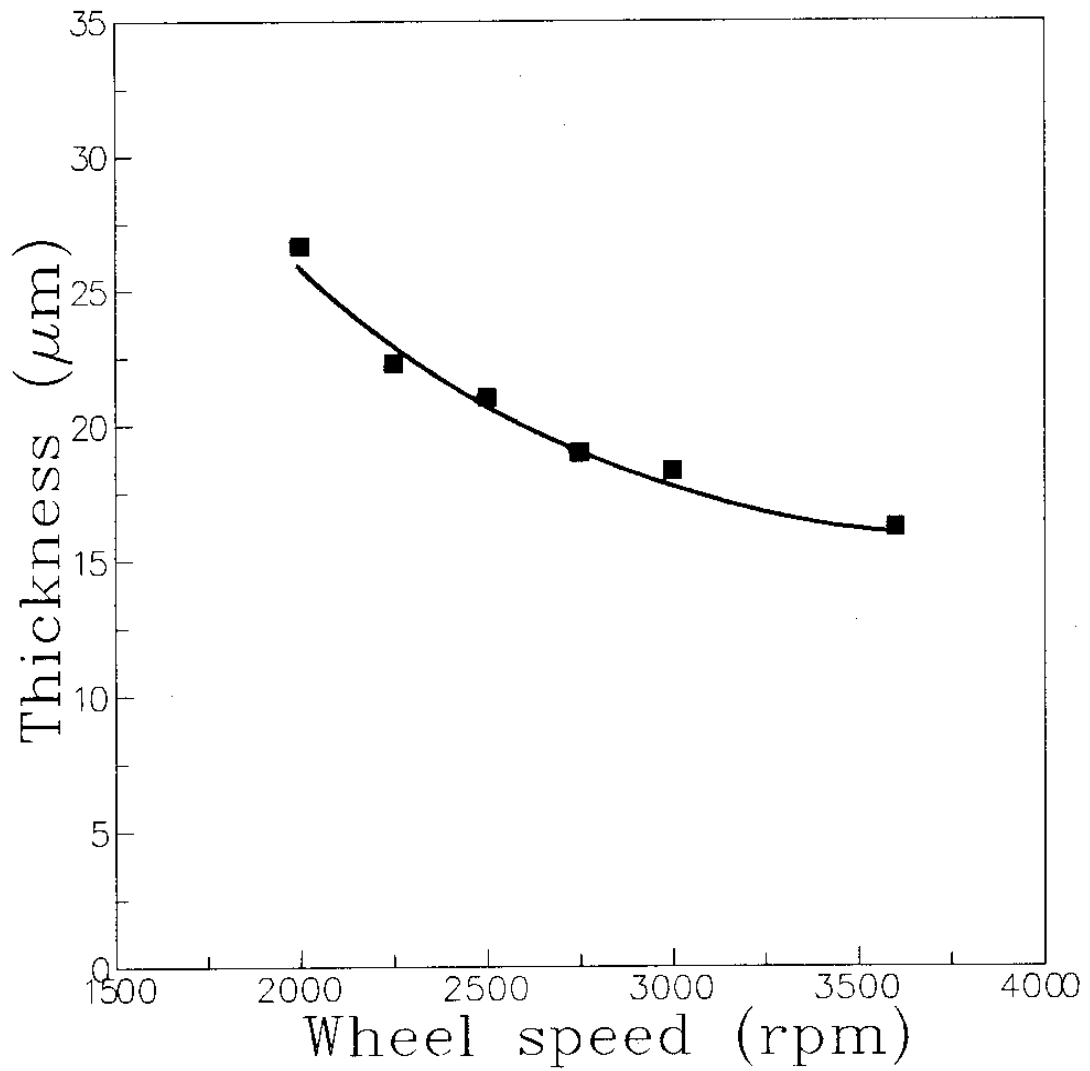


Fig. 2.16 Variation of ribbon thickness with wheel speed.

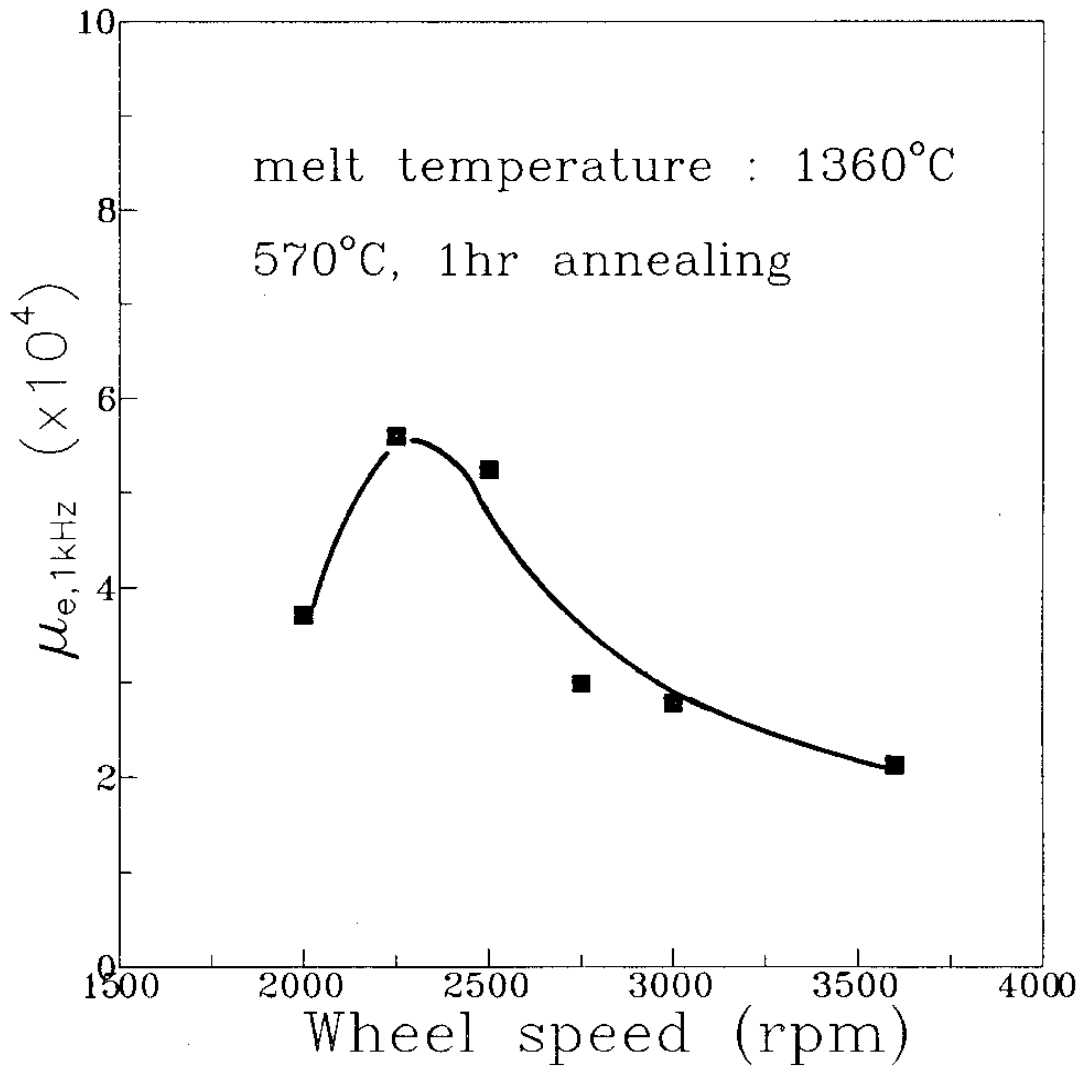


Fig. 2.17 Variation of the effective initial permeability at 1kHz with wheel speed.

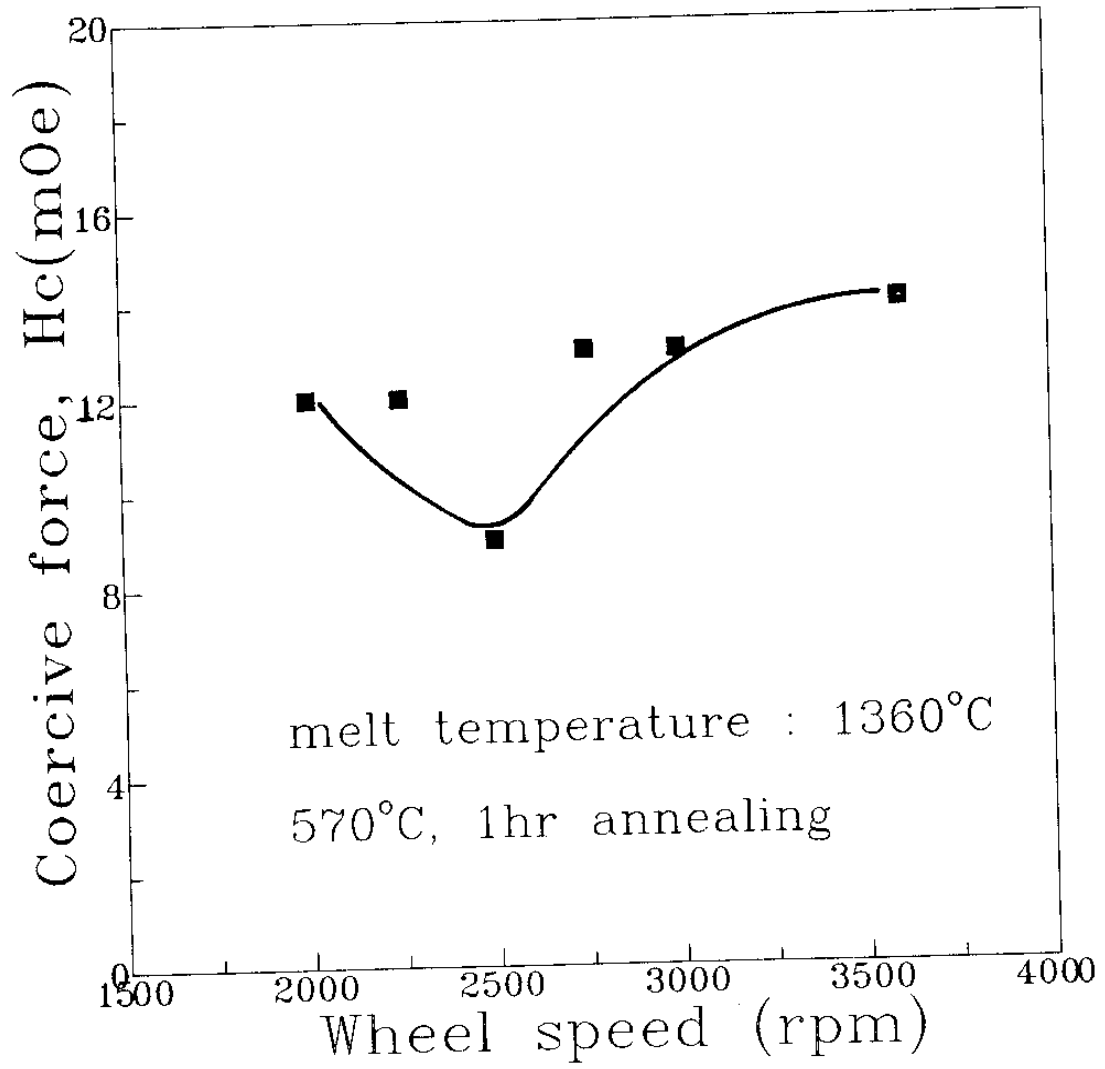


Fig. 2.18 Variation of the coercivity with wheel speed.

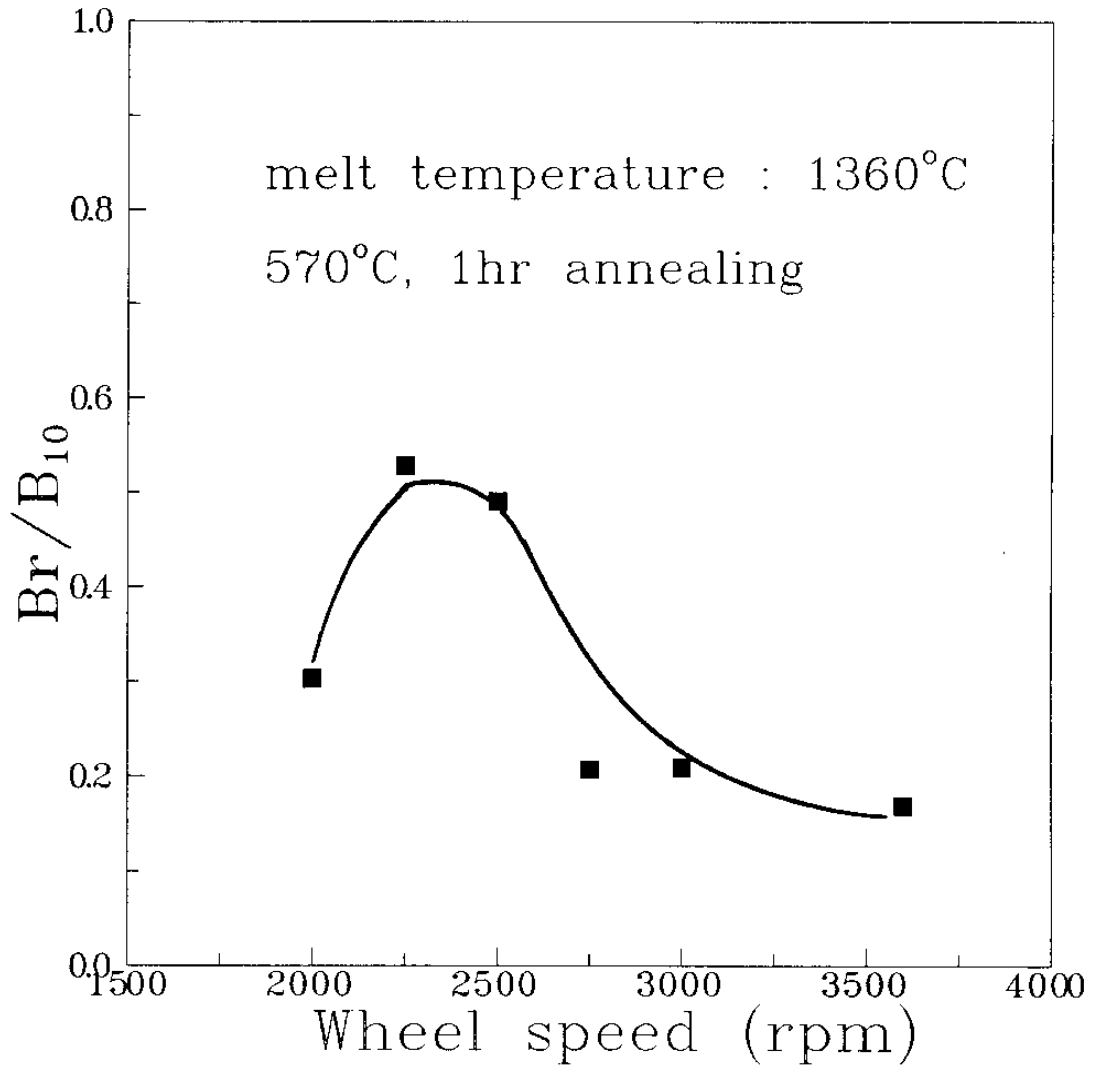


Fig. 2.19 Variation of the ratio Br/B_{10} with wheel speed.

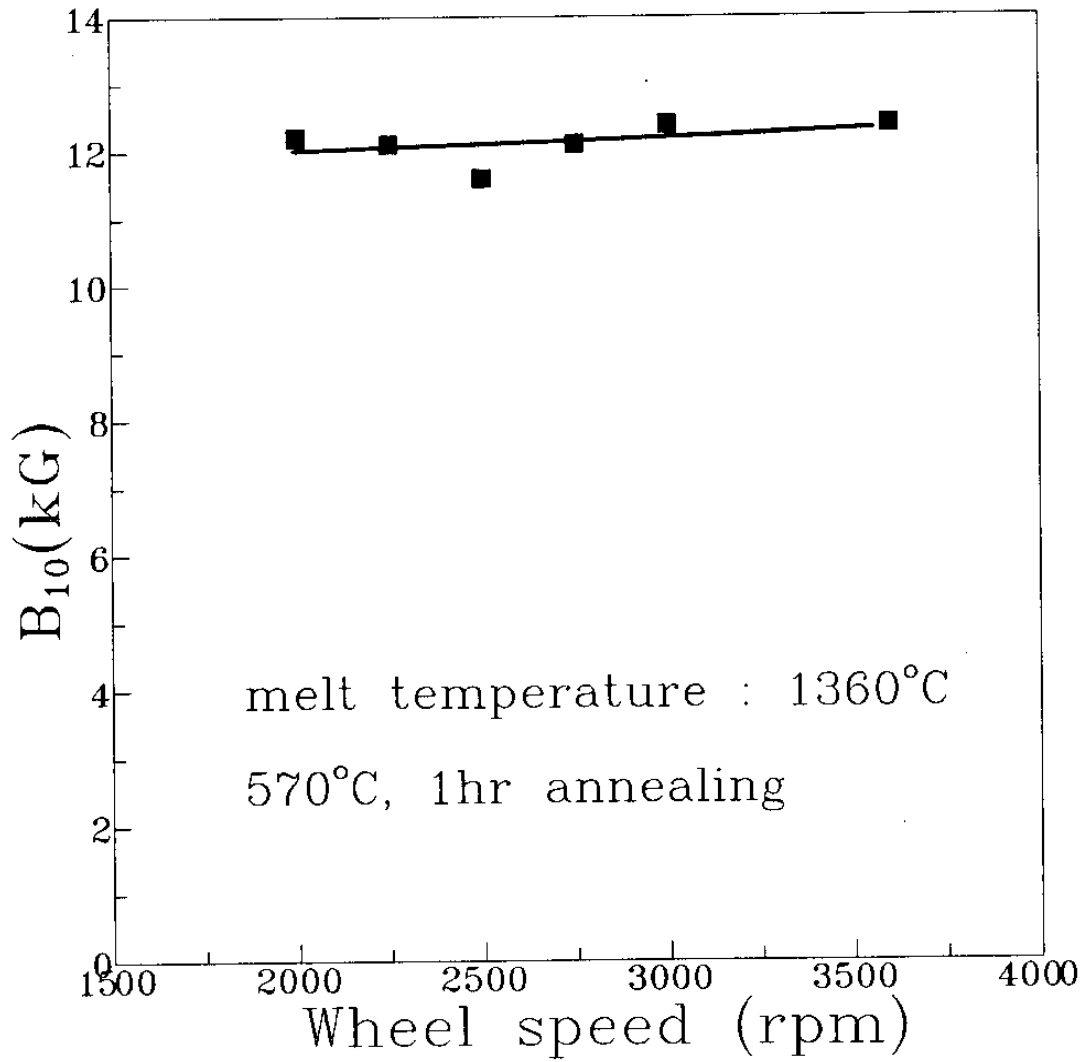


Fig. 2.20 Variation of B_{10} with wheel speed.

부터 감소함에 따라 리본의 연자성 특성이 향상되며 회전속도가 2250rpm 또는 2500rpm일때 최대치를 보이며, 회전속도가 그 이하로 감소하면 리본의 자기적 특성이 감소한다. 다시 말하면 회전속도가 2250, 2500일때 실효투자율과 B_r/B_{10} 의 값은 최대치를 보이며 보자력은 최소치를 나타낸다. 그러나 전절에서 언급한 바와 같이 조성의 함수인 B_{10} 은 거의 일정한 값을 보이고 있다.

냉각률의 최적 회전속도이상에서 자기적 특성이 저하하는 것은 그림 2.16에 나타낸 바와 같이 냉각률의 회전속도가 증가함에 따라 리본의 두께가 감소하여 리본전체의 체적에 대한 표면(surface)이 차지하는 비율이 증가하기 때문으로 생각된다. 리본의 표면은 bulk와 비교해 볼때 결정구조에 의한 이방성이 존재하고, 표면거칠기에 따른 자벽이동의 방해가 있으므로 연자성 특성을 저하시킬 것은 쉽게 예상할 수 있다. 냉각률의 회전속도가 2000rpm일때 자기적 성질이 저하하는 것은 냉각률의 냉각속도가 너무 낮아 냉각도중 극히 국소적 범위에서 원자의 규칙화배열이 일어나고 이에 따라 재료의 이방성이 증가 또는 결정립 크기의 불균일성 등이 발생하였기 때문이라 생각된다.

3. 열처리온도에 의한 영향

전절에서 냉각률의 회전속도가 2250 또는 2500rpm일때 제조된 리본의 자기적 성질이 가장 우수한 것을 알았다. 본절에서는 최적의 냉각속도인 2250과 2500rpm에서 얻어진 비정질 리본에 대하여 최적의 열처리 조건을 조사하였다.

그림 2.21와 2.22는 열처리온도에 따른 실효투자율의 변화를 보여주고 있다. 그림으로부터 최적 열처리온도는 냉각물의 회전속도가 2250rpm일때 570°C, 2500rpm일때 560°C임을 알 수 있다. 이러한 결과는 같은 조성의 합금에 대한 전년도 연구결과와 유사하다.

그림 2.23~2.25에는 열처리온도에 따른 보자력, B_r/B_{10} 및 B_{10} 의 결과를 각각 보여주고 있는데, 실효투자율에 대한 결과와 유사하게 열처리온도 560°C와 570°C에서 가장 좋은 성질을 나타내고 있다.

4. 종합적 고찰

본 장의 서론에서도 이미 언급하였듯이 본 연구에서는 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 합금의 연자기 특성을 획기적으로 향상시키기 위한 최적의 제조조건을 구하고자 하였다. 리본의 제조조건중 중요한 것에는 본 연구에서 검토한 용탕의 온도와 냉각물의 회전속도 외에도 노즐과 냉각물사이의 간격, 분사시 Ar의 압력 및 노즐의 크기등을 들 수 있다. 예비실험을 통하여 관찰한 결과 노즐과 냉각물사이의 간격은 리본의 안정적인 제조에 큰 영향을 주는데, 노즐과 냉각물사이의 간격이 작을수록 제조된 리본의 형상, 특히 리본의 모서리 부분이 깨끗하고 실험자체의 재현성도 향상되었다. 그러나 노즐과 냉각물사이의 간격이 너무 좁을 경우 실험도중 노즐이 냉각물에 닿아서 물에 손상을 줄 우려가 있으므로 이러한 사항을 고려하여 이 간격을 0.5mm로 고정하였다.

냉각물의 회전속도, 분사시 Ar의 압력 및 노즐의 크기는 제

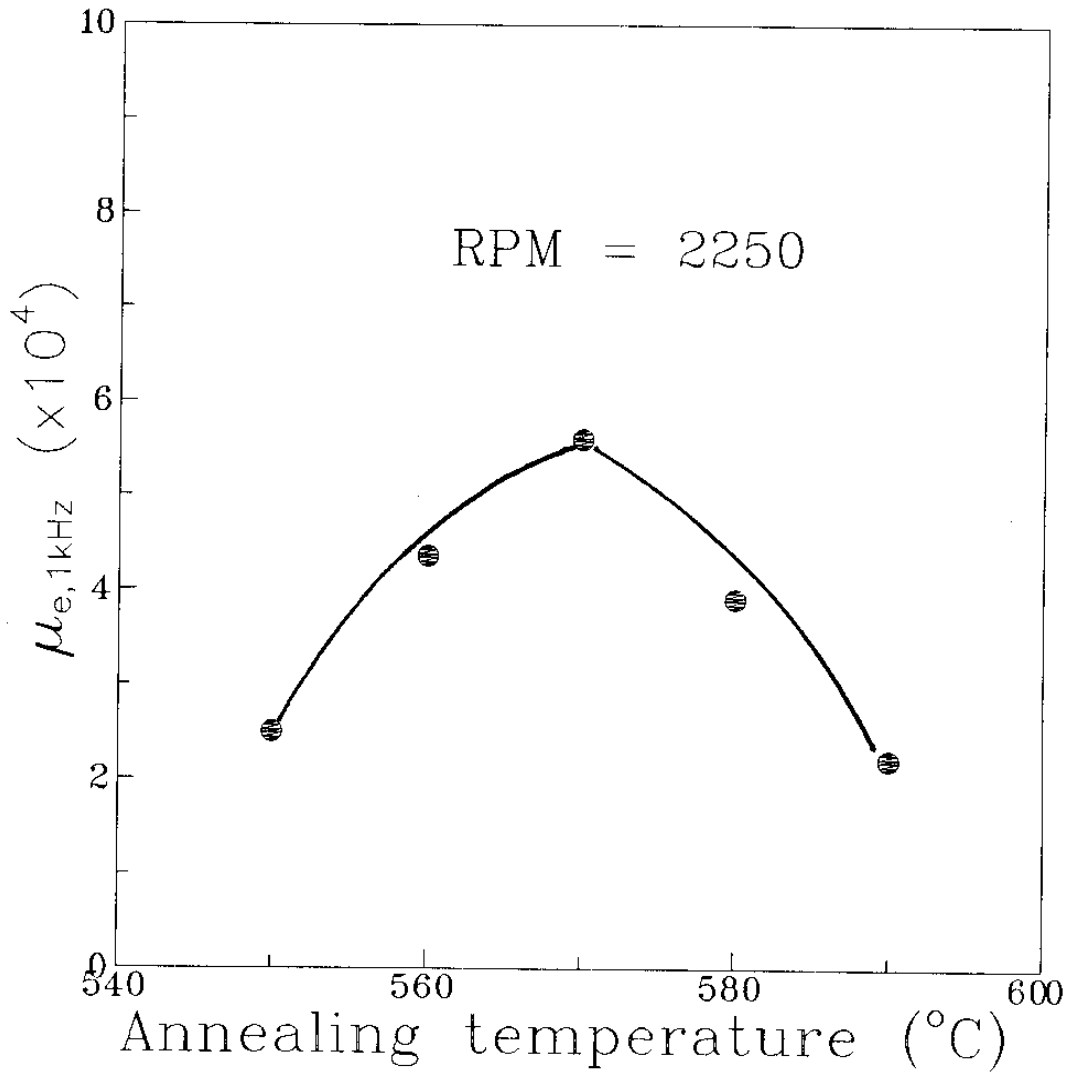


Fig. 2.21 Variation of the effective initial permeability at 1kHz with annealing temperature. The ribbons were manufactured at the wheel speed of 2250 rpm.

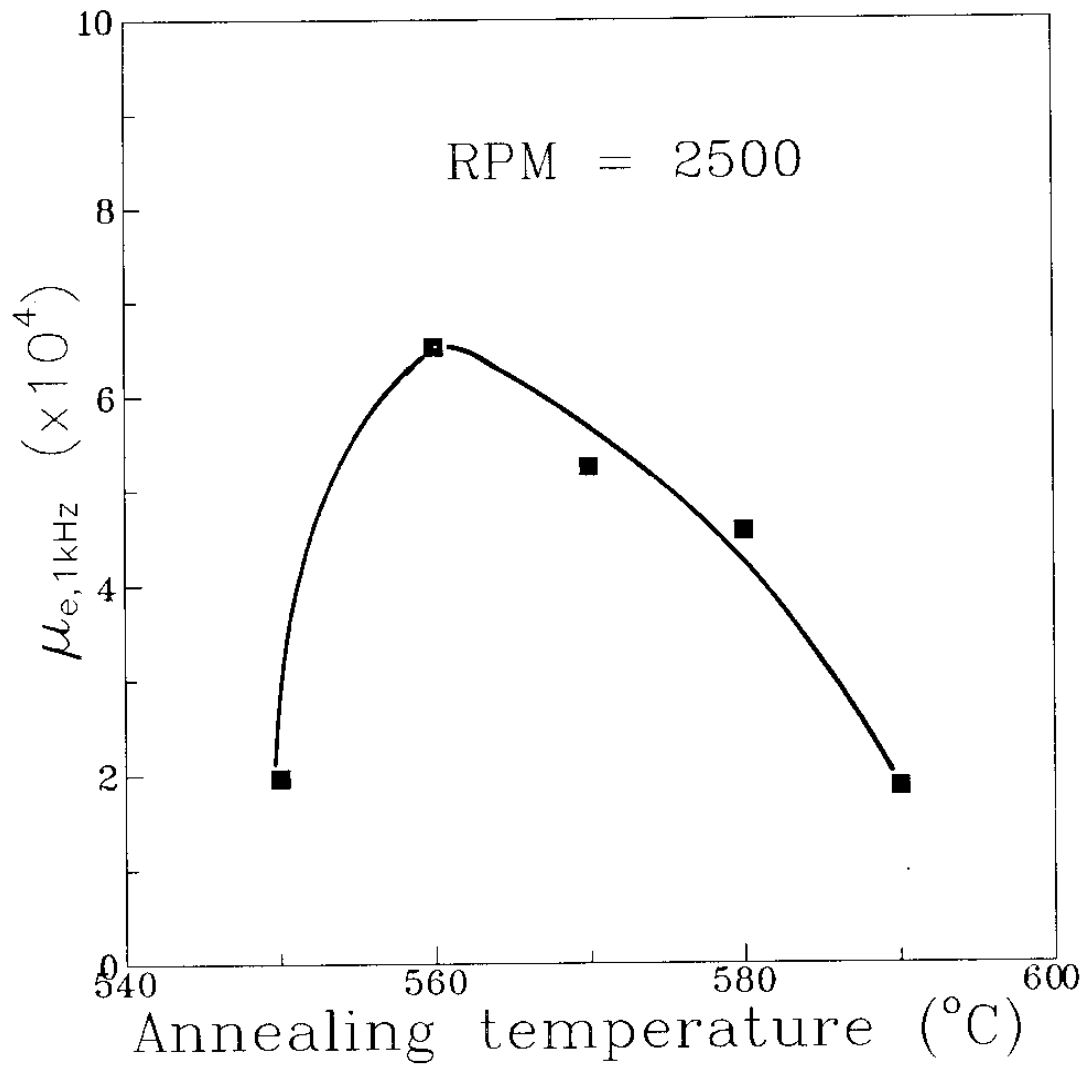


Fig. 2.22 Variation of the effective initial permeability at 1kHz with annealing temperature. The ribbons were manufactured at the wheel speed of 2500 rpm.

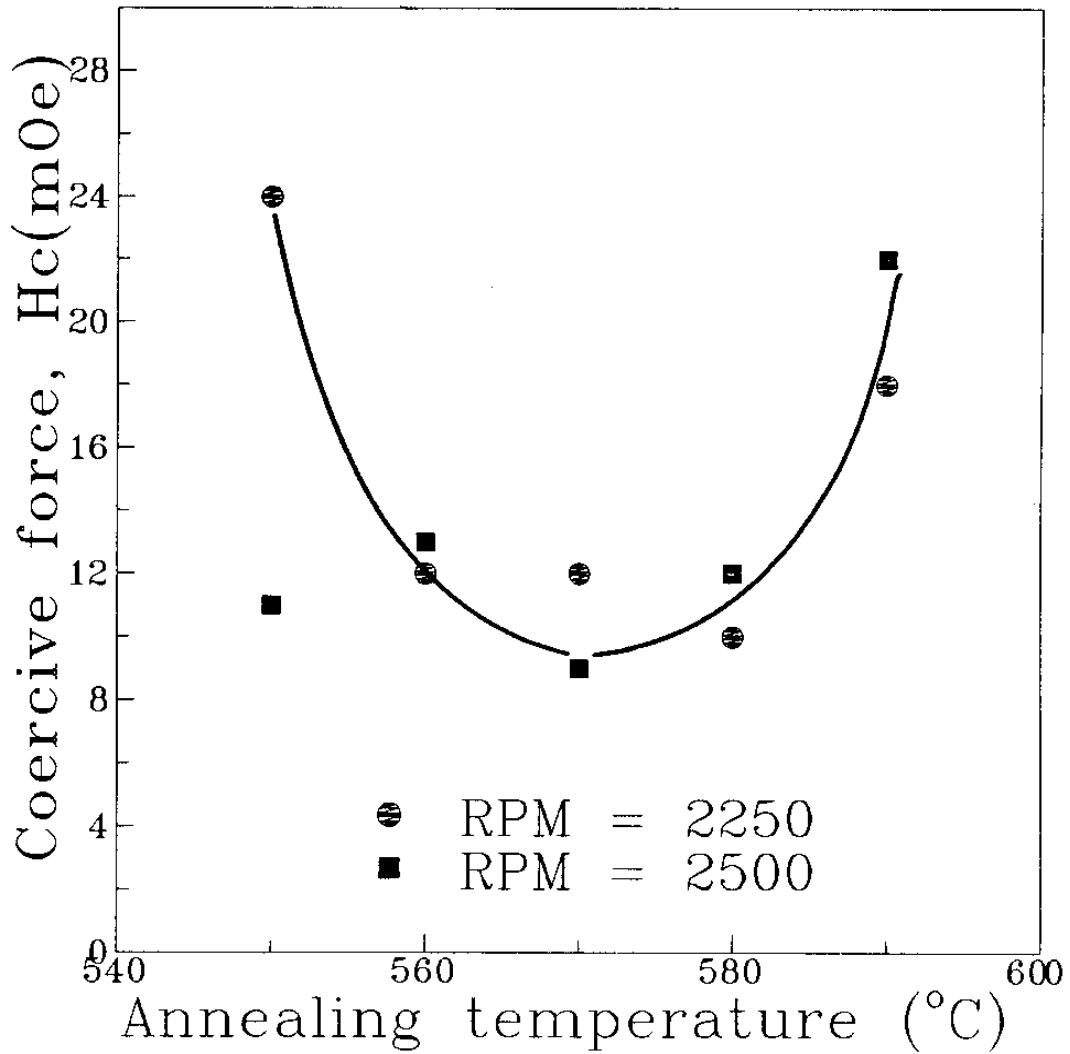


Fig. 2.23 Variation of the coercivity with annealing temperature for the ribbons manufactured at two different wheel speeds.

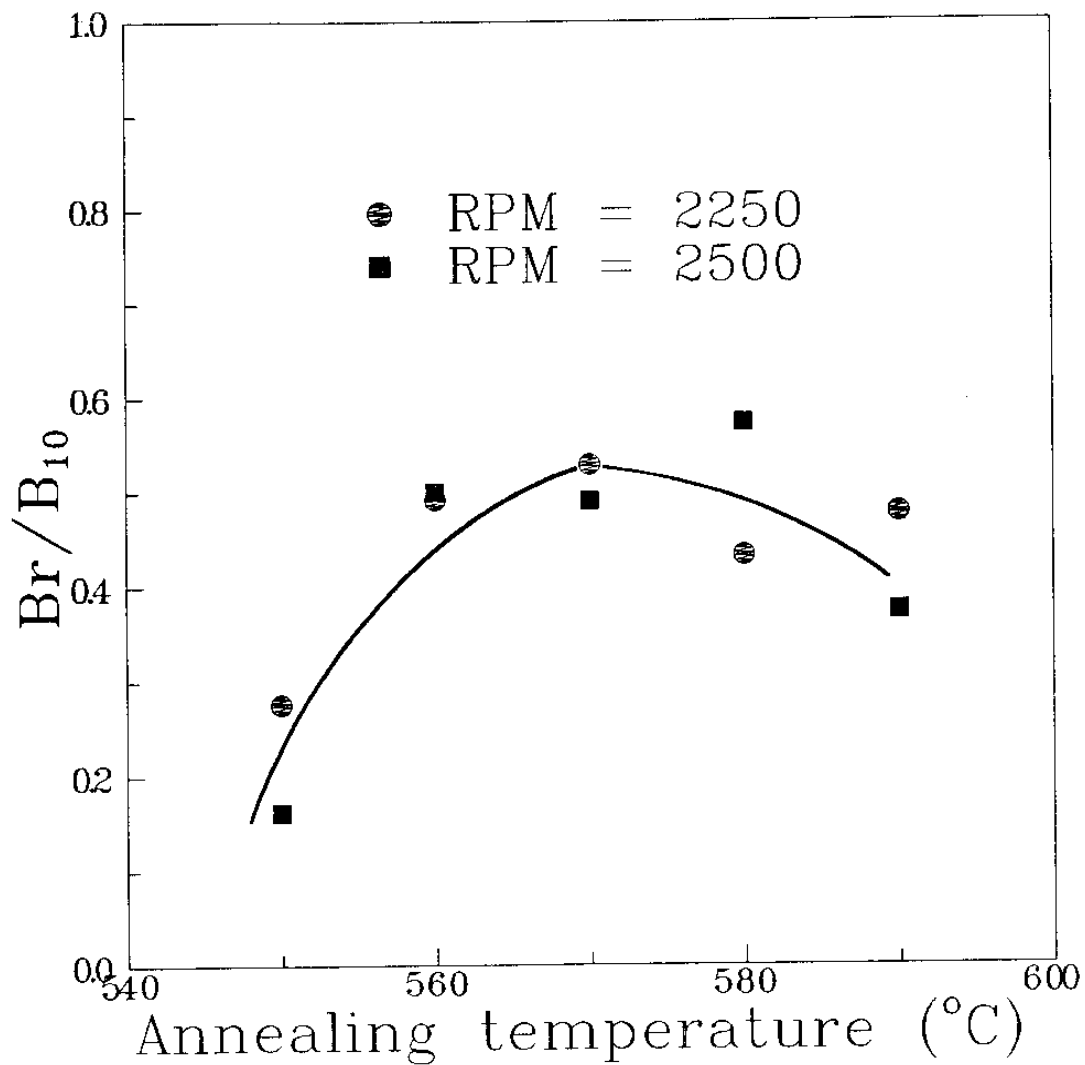


Fig. 2.24 Variation of the ratio Br/B_{10} with annealing temperature for the ribbons manufactured at two different wheel speeds.

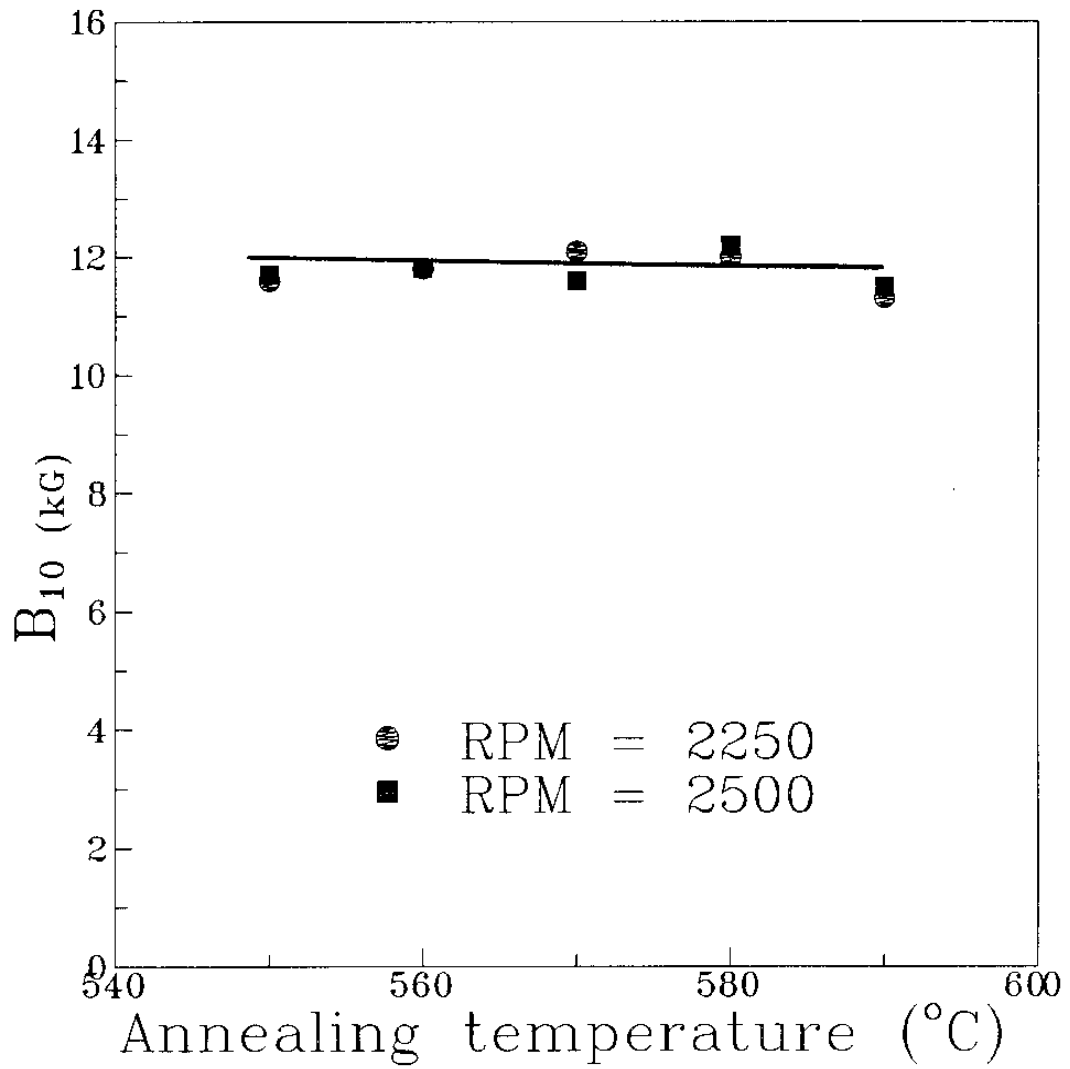


Fig. 2.25 Variation of B_{10} with annealing temperature for the ribbons manufactured at two different wheel speeds.

조된 리본의 형상에 독립적으로 영향을 주는것이 아니라 상호 연관을 가지고 있는데, 이 세 조건들은 모두 리본의 두께에 영향을 미치는 것으로 예비실험을 통하여 확인하였다. 용탕의 온도 및 노즐과 냉각롤사이의 간격을 일정하게 고정시킨다음 이 세가지의 조건들을 변화시켜서 리본을 제조하였을때 제조된 리본의 두께가 같은 경우 자기적 성질도 유사하다는 것을 역시 예비실험을 통하여 관찰하였다. 따라서 이 세가지의 조건들은 모두 실험의 변수로 선택하기 보다는 나머지 둘은 적당한 값에서 고정시키고 한가지만을 변수로 선택하였는데, 냉각롤의 회전속도가 리본의 두께에 가장 큰 영향을 주기 때문에 이것을 본 실험의 변수로 선택하였다. 이러한 관점에서 볼때 본 실험에서 행한 제조조건의 변화는 체계적이며 거의 모든 범위를 다룬것으로 생각된다.

위와 같은 연구의 결과 표 2.1에 나타낸 바와 같이 본 실험에서

Table. 2.1 The details for the ribbons showing the best magnetic properties.

composition	μ_e , 1kHz	B_{10} (kG)	Hc(mOe)	Br/ B_{10}	structure
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	88,000	12.0	9	0.571	α -Fe

1kHz에서의 실효투자율 8.8×10^4 , 보자력은 9mOe, Br/ B_{10} 의 값은 0.6정도인 초미세결정합금을 얻었다. 전절에서 언급하였지만 실효투자율의 값은 보자력과 Br/ B_{10} 의 값과 큰 상관관계를 보여주고 있는데 그림 2.26과 2.27이 이것을 보여주고 있다. Br/ B_{10} 의 변화와 실

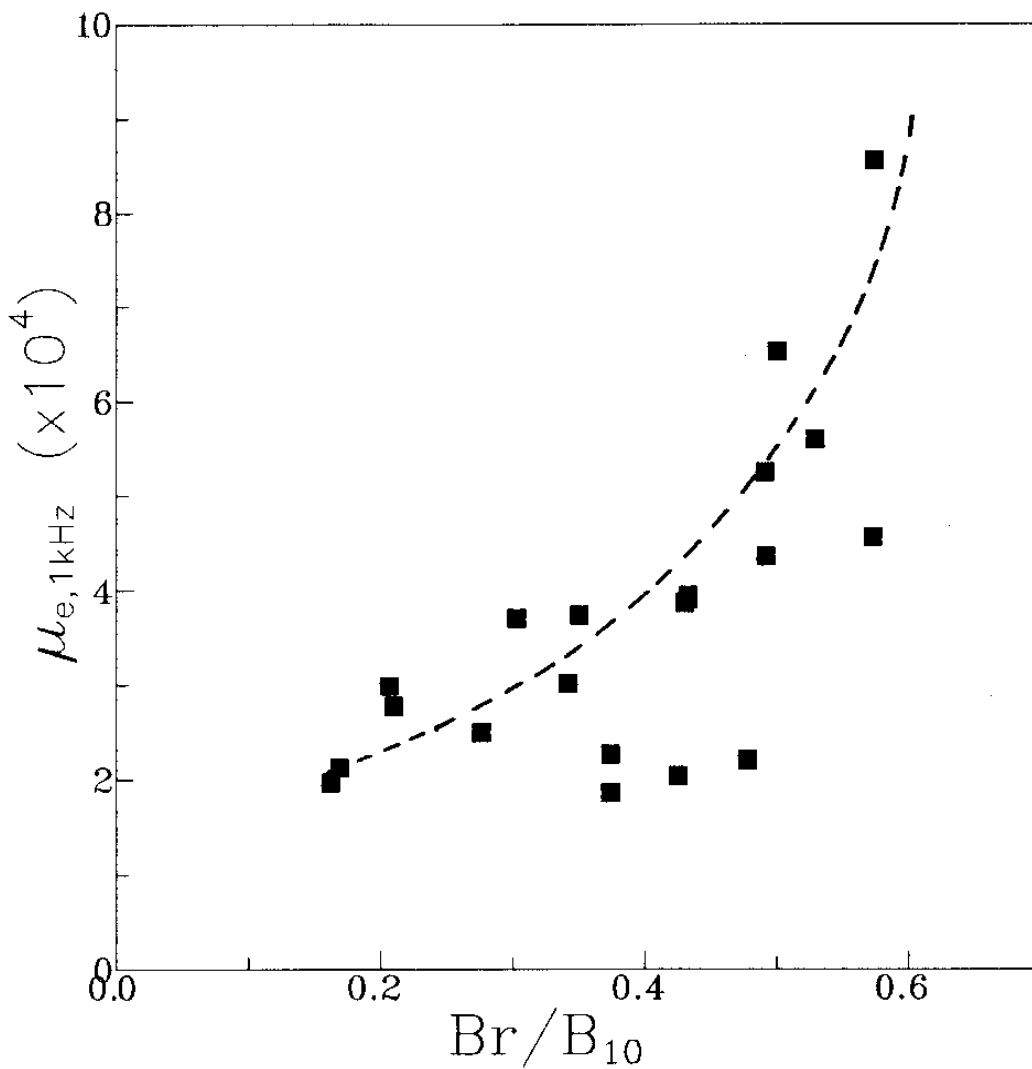


Fig. 2.26 The relationship between the effective initial permeability at 1kHz and the ratio Br/B_{10} .

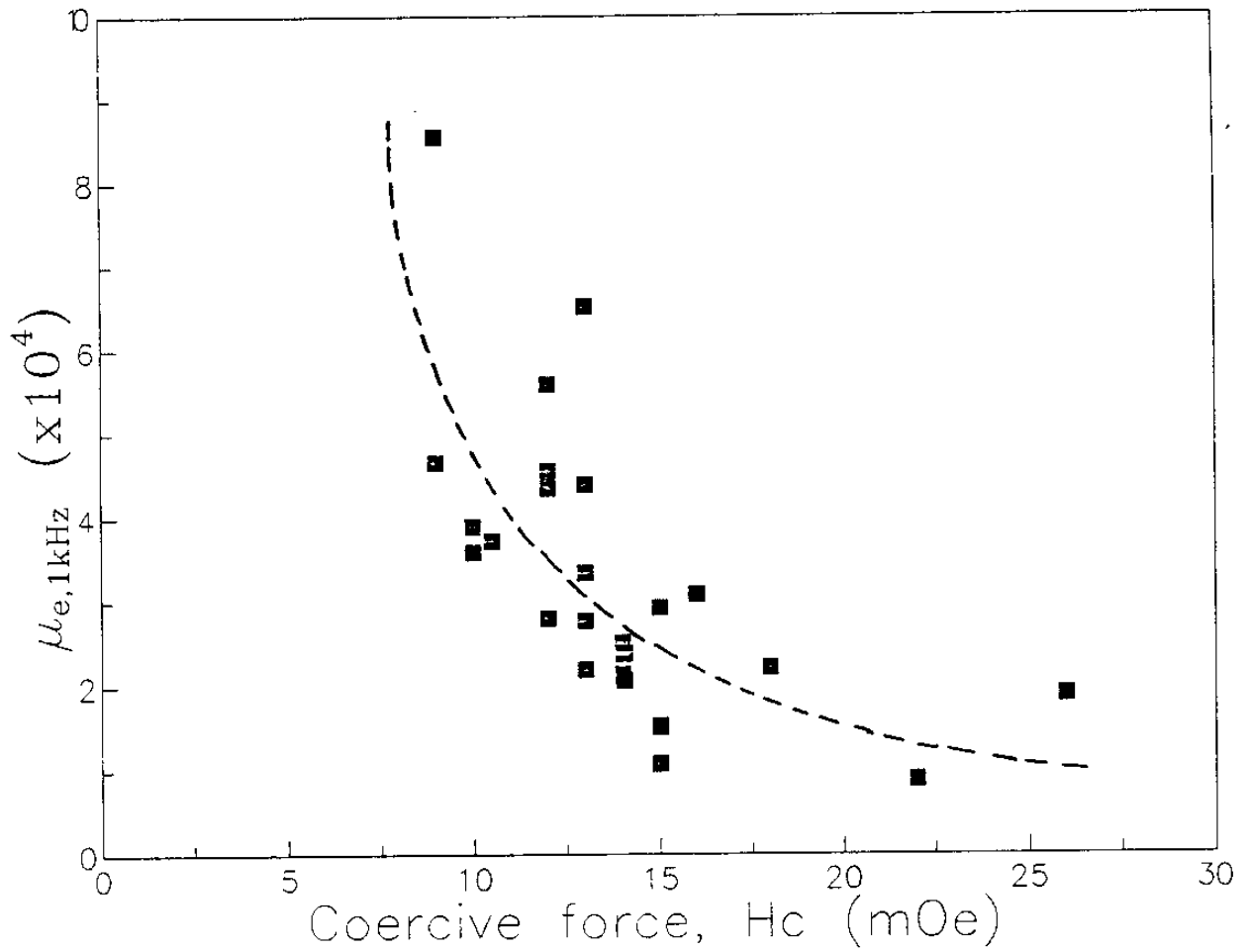


Fig. 2.27 The relationship between the effective initial permeability at 1kHz and the coercivity.

효투자율 변화의 상관관계를 그림 2.26에 나타내었고 보자력의 변화와 실효투자율 변화의 상관관계를 그림 2.27에 나타내었다. 이 두 그림의 공통점은 실효투자율의 값이 어떤 값의 Br/B_{10} 과 보자력에 대하여 점근적으로 증가하는 경향을 보여주고 있다. 즉, 그림 2.27에 나타난 실효투자율과 보자력의 경향으로 부터 보자력이 8mOe일 때 실효투자율을 외연하여 구하면 약 100,000정도의 값을 얻게 된다. 그림 2.26으로부터 실효투자율이 100,000일 때 Br/B_{10} 은 0.65정도로 추정된다.

본 연구보고서에 실험결과를 언급하지는 않았지만 자기적 성질을 더욱 향상시키기 위해 자장을 가해주면서 열처리를 행하였다. 이때 가해진 자장의 방향은 리본의 길이방향(longitudinal)과 리본의 수직방향(transverse)이었으며, 이 모두의 경우 자기적 성질이 자장을 가하지 않고 열처리 하였을때보다 상당히 저하하였다. 특히 리본에 수직방향으로 자장을 가하면서 열처리한 경우 자기적 성질이 가장 나쁘게 나타났다.

마지막으로 본 실험에서 행한 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 의 실효투자율의 값을 유사한 다른계의 실효투자율값과 비교하여 보았다. 그림 2.28은 Co계 및 Fe계 비정질 합금과 본 실험에서 제조한 합금의 주파수에 따른 실효투자율을 비교하여 본 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 본 실험에서 제조한 합금은 Fe계 비정질합금보다 실효투자율 특성이 좋으며, Co계 비정질 합금과는 비견되는 특성을 보여주고 있다.

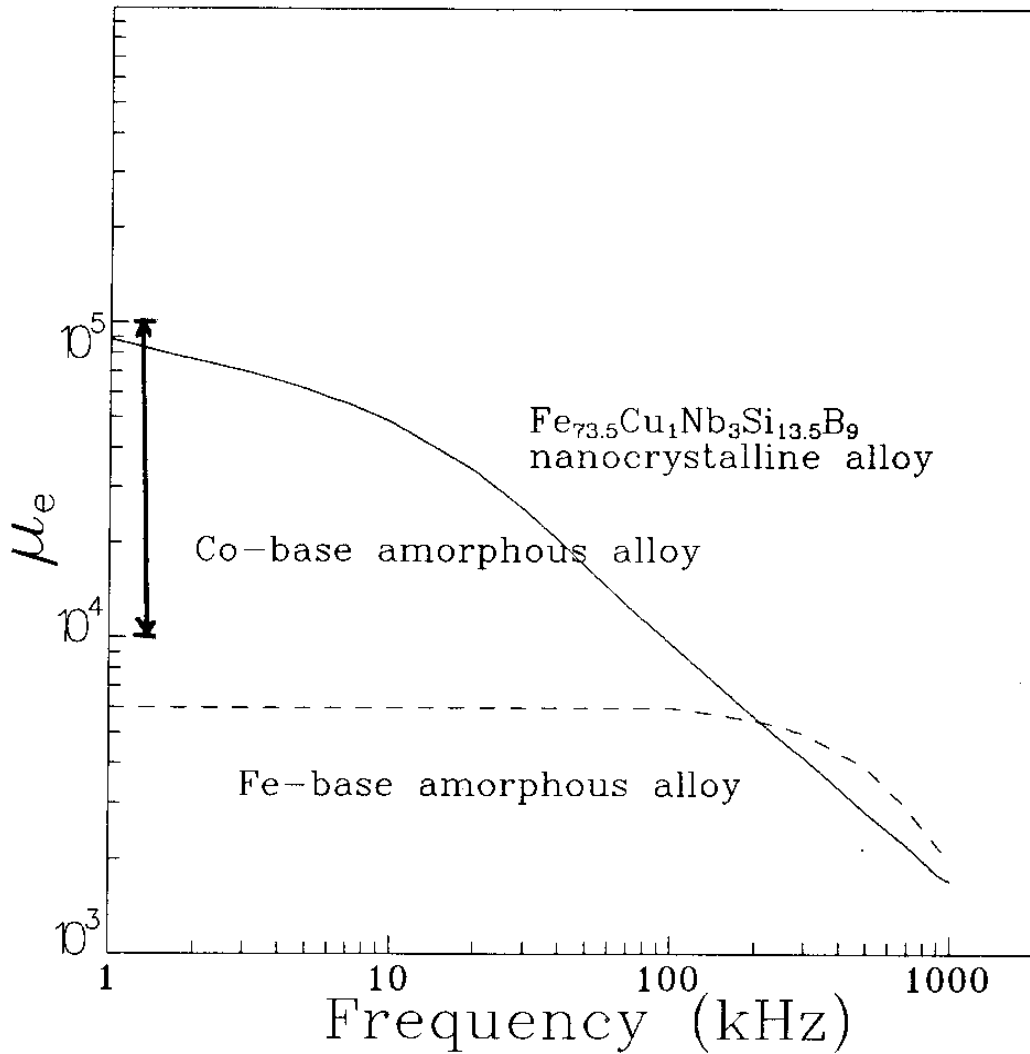


Fig. 2.28 The results for the frequency dependence of the effective initial permeability. The results are shown for (Co- and) Fe-based amorphous alloys as well as the nanocrystalline alloy.

제 5 절 결 론

연자성 특성이 우수한 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 초미세 결정립 합금을 얻기 위하여 비정질 리본의 제조조건 및 열처리 조건을 조사하였으며, 구체적인 사항은 다음과 같다.

- (1) 용탕의 온도를 $1240\sim 1380^{\circ}C$ 의 범위에서 변화시켰을 때 자기적 성질은 용탕의 온도가 증가함에 따라 크게 향상되었다. 이것은 용탕의 온도가 증가함에 따라 재료의 이방성이 감소하고, 상변태시 구동력 증가로 인한 핵생성수의 증가에 의한 것으로 생각되어진다.
- (2) 비정질 리본의 제조시 냉각률의 회전속도가 자기적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 용탕의 온도는 $1360^{\circ}C$, 분사시 Ar의 압력은 $1.5kgf/cm^2$, 노즐과 냉각롤 사이의 간격이 0.5mm일때 직경이 279mm인 냉각롤의 회전속도가 2250 또는 2500rpm일때 자기적 성질이 가장 우수하였다. 이 현상을 리본의 두께와 냉각속도의 관점에서 설명하였다.
- (3) 본 연구에서 달성한 연자성 성질은 1kHz에서의 실효투자율이 88000, 보자력이 9mOe 및 Br/B_{10} 의 값은 0.60 정도이며, 이것은 용탕온도가 $1380^{\circ}C$, 냉각률의 회전속도는 2500rpm일때 얻어졌으며, 열처리 조건은 $560^{\circ}C$ 1시간이다.

참 고 문 헌

- (1) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi : J. Appl. Phys., 64 (1988) 6044
- (2) Y. Yoshizawa and K. Yamauchi : Materials Transactions, JIM, 31 (1990) 307
- (3) G. Herzer : IEEE Trans. Mag., 25 (1989) 3327
- (4) T.H. Noh, M.B. Lee, H.J. Kim and I.K. Kang : J. Appl. Phys., 67 (1990) 5568
- (5) T.H. Noh, W.K. Pi, H.J. Kim and I.K. Kang : J. Appl. Phys., 69 (1991) 5921
- (6) M. Takahashi and T. Shimatsu : IEEE Trans. Mag., 26 (1990) 1485
- (7) R.E.S. Walters : Acta Metall., 3 (1955) 293
- (8) Hoekstra et al : J. Appl. Phys., 49 (1978) 4902
- (9) R. Harris, M. Plischke and M.J. Zuckermann : Phys. Rev. Letters, 31 (1973) 160
- (10) M.C. Chi and R. Alben : J. Appl. Phys., 48 (1977) 2987
- (11) H. Hoffmann : J. Appl. Phys., 35 (1964) 1790
- (12) R. Alben, J.J. Becker and M.C. Chi : J. Appl. Phys., 49 (1978) 1653
- (13) R.S. Trebble and D.J. Craik : Magnetic Materials, Wiley-Interscience, London (1969) pp33-35

- (14) R.M. Bozorth : Ferromagnetism, Princeton, N.J., D. Van Nostrand,
(1951) pp811-837
- (15) S.Chikazumi : Physics of Magnetism, Wiley, New York (1964)
- (16) J.W. Christian : The Theory of Transformations in Metals and
Alloys, Oxford, Pergamon Press (1975)

제 3 장 미세결정합금의 자기이방성 및 자기여효에 관한 연구

제 1 절 서 언

1988년 Yoshizawa⁽¹⁾에 의한 Fe기 미세결정질합금(Finemet)의 발표 이후, 새로운 우수한 특성의 연자성재료에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. FeSiB계 비정질 합금은 표화자화의 비저항이 커서 우수한 연자성재료로 주목되고 Metglas 등의 상표로 시판되고 있으나 비정질 특유의 열적 불안정성과 자기이방성이 커서 투자율이 낮다는 결점이 있었는데 여기에 소량의 Cu와 Nb를 첨가하여 열처리하면 α -Fe의 미세결정립이 석출되어 열적불안정의 문제가 해결되고 투자율이 격증하여 실용면에서 이상적인 신연자성 재료로 크게 주목되고 있으며 결정질임에도 불구하고 큰 투자율을 갖게 되는 물리적 기구에 대한 문제가 제기되고 있다. Cu와 Nb의 첨가물 이외에도 Ge, C, Zr의 첨가도 가능성이 있으며, 다층막구조에 의하여 미세결정질을 형성하여 큰 투자율을 얻으려는 연구가 많이 진행되고 있다. 결정질이 갖고 있는 큰 자기이방성이 미세결정화가 되면 실효이방성이 작아져서 투자율이 커지는 원리는 박막에 적용되는 Hoffmann^{(2), (3)}이나 Herzer⁽⁴⁾ 등의 이론으로 설명하려는 노력⁽⁵⁾이 진행되고 있으나 아직도 미해결의 문제로 남아있다. 본 연구는 Finemet의 조성인 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16}B_{6.5}$ (이하 FM로 약칭함)와 Metglas

중 대표적인 2605S-3($\text{Fe}_{79}\text{Si}_5\text{B}_{16}$ 이하 MG로 약칭)을 선정하여 비정질상태에서 열처리 과정에 걸쳐 연자성의 기초특성인 포화자화, 자기이방성, 자왜, 자기여효 등을 비교연구하여 Finemet가 나타내는 고투자율의 기구에 관한 기초자료를 얻으려 한다.

제 2 절 실험방법

1. 시료 및 열처리

$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_{6.5}$ (FM)은 single roller에 의한 액체급냉법으로 제작하였으며 폭 1~8mm, $\text{Fe}_{79}\text{Si}_5\text{B}_{16}$ (Metglas S-3, MG)은 Allied Chemical사의 시판품을 사용하여 폭 1~3mm로 roll 방향으로 절단하였다. 열처리는 직경 2cm의 석영관에 비자성 니크롬선을 무유도권선 방식으로 감은 열처리로를 사용하여 질소 분위기속에서 무자장 상태에서 등온처리하였다. 정온자동조절장치의 분해능은 1°C였다.

2. 측정방법

자기이방성은 자작한 전기용량법 토오크 미터⁽⁶⁾로 측정하였으며 이때의 시료는 직경 6.3~8.5mm의 원판으로 성형하여 사용하였다. 자왜는 자작한 전기용량법 자왜측정기⁽⁷⁾로 측정하였으며 이때의 시료는 폭 1~4mm, 길이 11mm였다. major 및 minor loop는 pulse법⁽⁸⁾으로 측정하여 포화자화, 자화율, 안정화자장, 180° 자벽의 두께 등을 구하였다. 이때의 시료는 폭 1~3mm, 길이 64mm의 리본형이었으며 리본의 장축방향으로 0~50MPa의 장력을 가하여 상기 각

특성의 변화를 측정하였다. 또 교류 소자후의 각 특성의 시간변화를 측정하여 disaccommodation(DA)를 관측하였다.

제 3 절 실험결과 및 고찰

1. Major loop

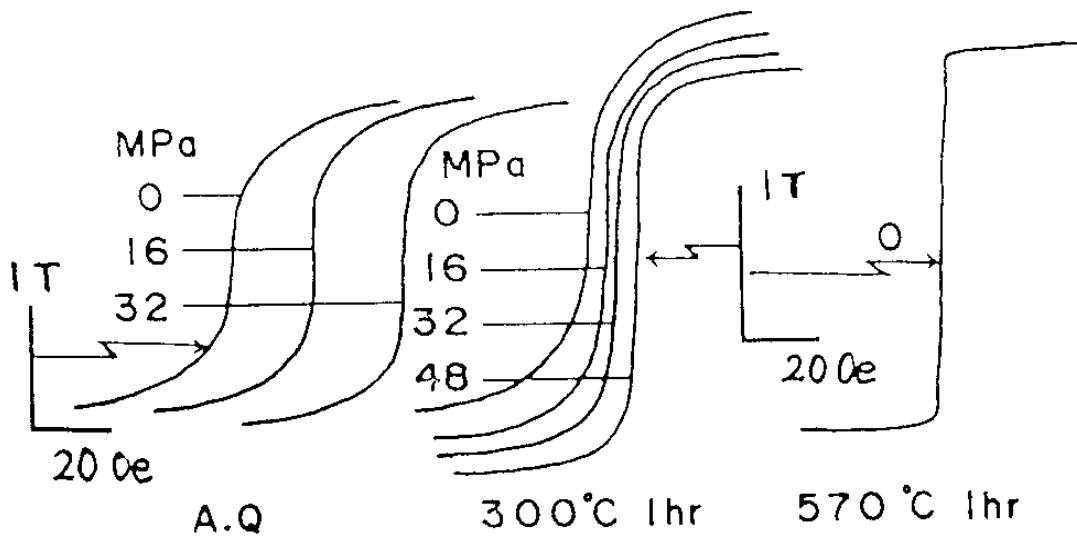
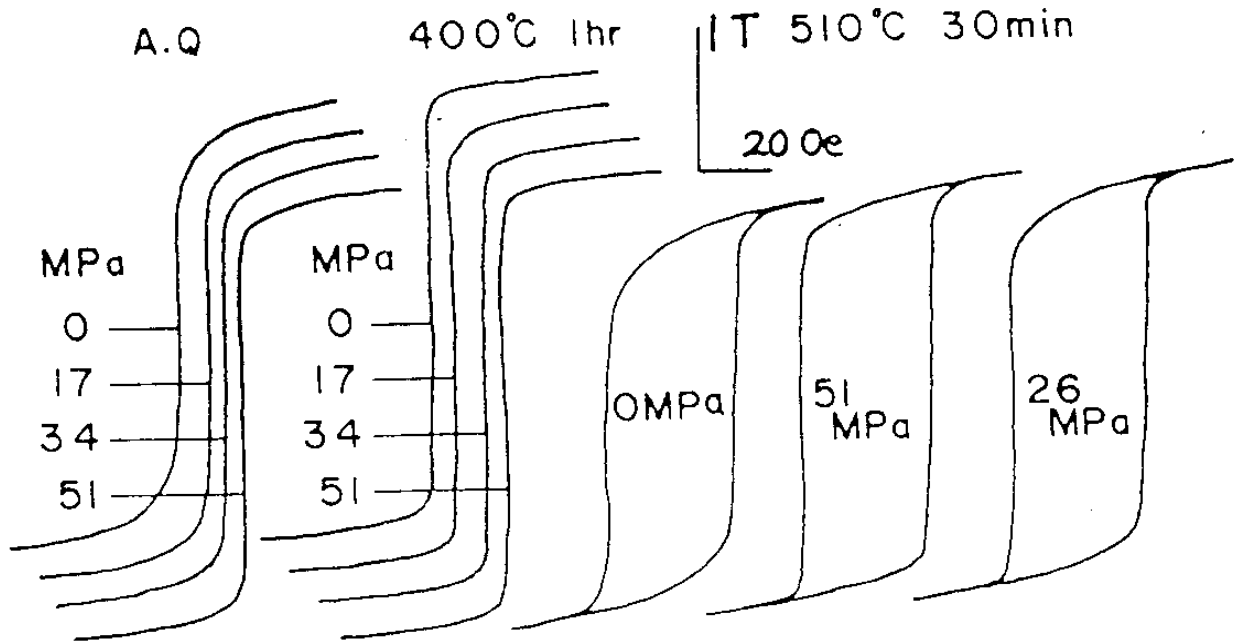
두 시료의 major loop의 장력 및 열처리에 의한 변화는 그림 3.1과 같다. 인가자기장의 최대치는 40 Oe이고 주파수는 30 Hz였다. 이들의 major loop에 의하여 포화자화 I_s , 각형비 S, 보자력 H_c 등을 구한 결과는 표 3.1과 같다.

Table 3.1 Changes of saturation magnetization I_s , coercive force H_c and squareness factor S with applied tension σ_a and annealing conditions.

Ann.	FM($Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16}B_{6.5}$)						MG($Fe_{79}B_{16}Si_5$)					
	A.Q		300°C,1hr		580°C,1hr		A.Q		400°C,1hr		510°C,1hr	
σ_a (MPa)	0	32	0	32	0	32	0	34	0	34	0	26
I_s (T)	1.22	1.29	1.25	1.28	1.23	—	1.48	1.50	1.53	1.53	1.44	1.46
H_c (A/m)	4	4.4	3.7	4.0	1.6	—	3.2	3.5	2.4	2.6	1360	1360
S(%)	46	63	50	70	95	—	59	74	81	85	87	88

열처리전의 각형비는 MG가 FM보다 크다. 이것은 FM가 MG보다 부서지기 쉬운 점으로 보아 비정질의 성질이 MG가 더 크고 FM는 내부응력이 불규칙하게 분포되어 있는 것으로 생각된다. 장

2605 S-3 $\text{Fe}_{79}\text{B}_{18}\text{Si}_5$



Finemet $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_{8.5}\text{Si}_{16}$

Fig. 3.1. Major loops of the samples.

력에 의하여 각형비가 향상되는 것은 +의 자왜에 의한 Vilari 효과에 의하여 90° 자벽이 감소하고 장력방향의 180° 자벽이 증가하는 것으로 설명된다. 3~400°C, 1시간의 무자장 열처리에 의하여 각형비가 크게 향상되고 포화자화가 약간 증가하는 것은 내부응력의 완화에 의하여 실효이방성이 감소하는 것으로 해석된다. 그러나 510°C, 1시간의 열처리에 의하여 MG는 보자력이 1360A/m로 급격히 증가하여 연자성이 극히 악화하는 반면에 FM은 보자력이 1.6A/m로 격감하고 장력 0에서도 각형비가 0.95에 달하게 되어 매우 우수한 연자성을 보이게 된다. 따라서 연자성의 중요인자인 자기이방성과 자왜가 열처리 전후에 어떠한 변화를 하는가가 중요한 문제가 된다.

2. 자기이방성

면내자기이방성을 측정하기 위하여 시료는 원판으로 성형하였다. 시료의 직경은 FM은 6.3mm이고 MG는 8.5mm였으며, 시료의 부피는 질량을 측정하여 밀도로 나누어서 산출하였다. FM은 8개의 시료를 작성하여 4개는 열처리를 하지 않았으며 나머지 4개는 열처리후에 측정하였다. MG는 4개의 시료중 2개는 미열처리 상태로, 나머지 2개는 열처리후에 측정하였다. 각 시료의 대표적인 토오크 곡선은 그림 3.2와 같다.

교정을 위하여 직경 0.127mm, 길이 8.5mm의 Ni선의 형상이방성을 표준으로 사용하였다. 모든 토오크 곡선의 각도 측정의 기준점은 시료의 roll 방향에 수직인 방향을 0°의 출발점으로 하였으며 최대회전각은 전자석의 회전기구 때문에 부득불 180°였다. 표준 Ni

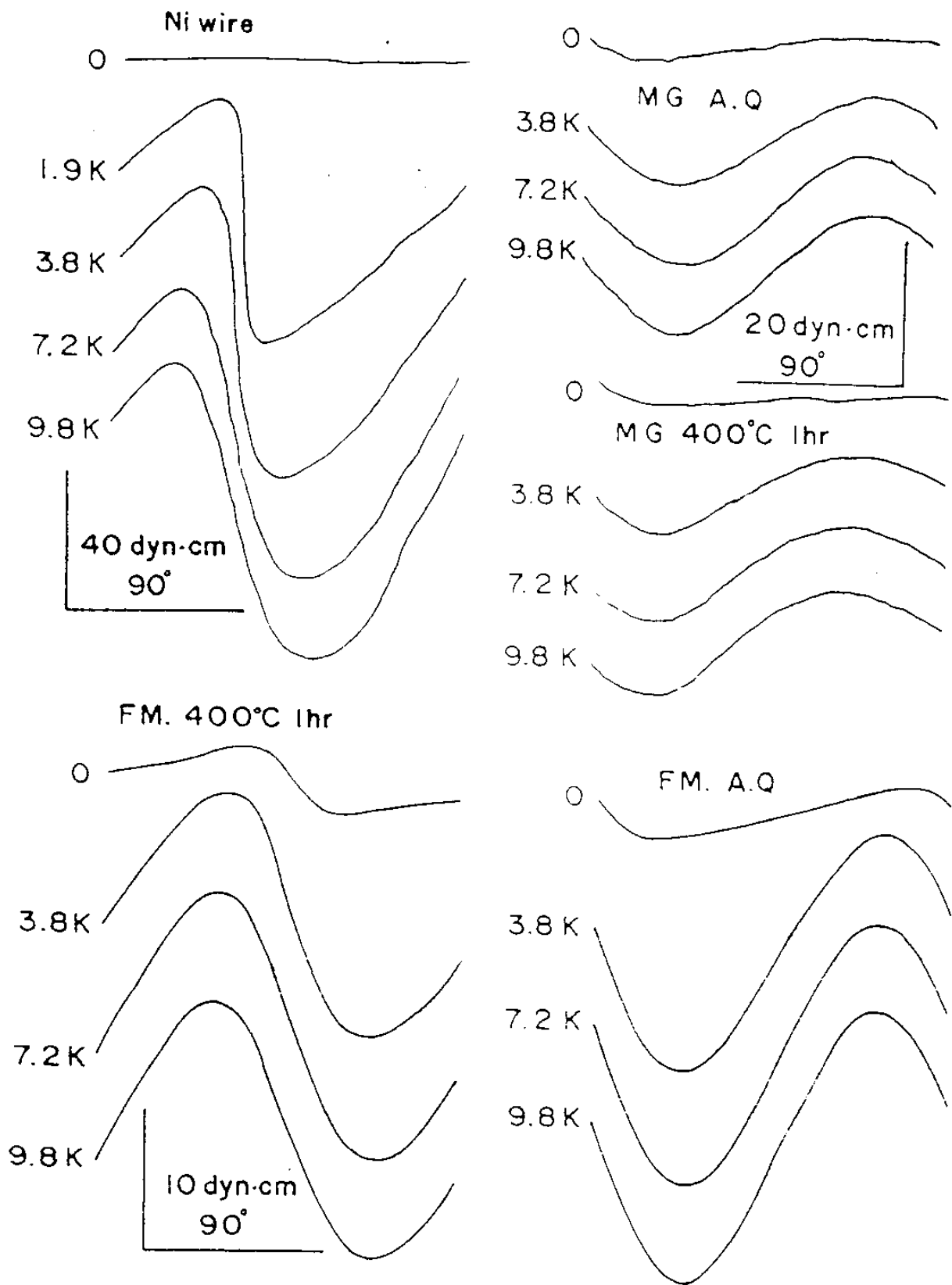


Fig. 3.2. Torque curves for anisotropy measurement.

선을 위시하여 모두가 일축이방성을 나타냈으며, 이것은 기존의 결과^{(9), (10)}와 일치하고 있다. 토오크 곡선을 분석하여 얻은 일축이방성 상수 Ku는 표 3.2와 같다.

Table 3.2 Uniaxial anisotropy Ku of the samples.

Sample No.	FM								MG			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
Ann. Temp.	As Quenched				570°C, 1hr			470°C	A.Q		400°C, 1hr	
mass(10^{-5} g)	574	542	611	561	569	574	583	598	684	677	544	592
vol. (10^{-4} cm ³)	78	75	85	78	79	78	81	83	94	93	76	81
Ku(10^3 J/m ³)	2.6	2.9	2.3	2.4	2.0	3.1	2.3	3.0	1.3	1.3	1.0	1.1

여기서 부피계산에 필요한 밀도는 FM은 7.2g/c.c, MG는 7.28g/c.c로 하였다⁽¹⁴⁾. 얻어진 Ku의 값은 시료마다 다르나 대체적으로 열처리전에 FM은 2.6kJ/m³이며 MG는 1.2kJ/m³여서 MG가 더 작다. 이것은 major loop의 각형비가 MG가 FM보다 큰 것으로 보아 타당성이 있다. 그러나 열처리후에 FM은 2.5kJ/m³이며 MG는 1.1kJ/m³이 되어 열처리전과 거의 같은 점은 매우 기이하나, 이것은 기존의 결과^{(9), (10)}와는 일치하고 있다. 즉 비정질 상태와 결정화 후의 Ku가 거의 같다는 문제는 비정질 이방성을 갖는 기본적 기구와 깊은 연관성이 있는 문제이며 여러가지 해석이 있으나 아직은 미지의 영역에 속하는 매우 복잡한 문제이다. 그리고 570°C 1hr의 열처리후에 FM은 좋은 연자성을 가지나 MG는 매우 약화

하는 문제가 단순히 이방성에만 관계되는 성질이 아닌 것을 알 수 있다.

3. 자 왜

자왜 측정의 결과는 그림 3.3과 같다. MG의 경우 열처리전에는 23×10^{-6} 이며 510°C , 1시간의 열처리후에는 24×10^{-6} 으로 거의 변화가 없었으며 FM은 열처리전에 19×10^{-6} 이었던 것이 570°C , 1시간의 열처리후에 2.6×10^{-6} 으로 격감하였다. 이점은 FM의 열처리후의 우수한 연자성을 설명하는 중요한 요인이 된다.

4. Minor loop

Pulse법으로 측정한 각 시료의 minor loop는 그림 3.4~3.6과 같다. 시료는 폭 1~3mm, 길이 64mm의 단일 리본이며 minor loop의 열처리, 외부장력효과와 교류소자후의 시간변화를 연구하였다. 결정화 이전의 모든 minor loop는 투자율 여효(DA)를 강하게 나타내는 constricted loop가 되었으며 인가자기장 H 가 안정화자장 H_0 보다 작을 때는 직선적인 자화곡선이 얻어지고 $H > H_0$ 때 큰 Barkhausen 도약이 생기며 $H = H_0$ 때의 자화 I_0 에 의하여 자화율 χ 의 역수인 relativity r 와 180° 자벽의 두께 δ 를 구하였다.

(1) 안정화 자기장 H_0

180° 자벽 속의 구성원자들은 자벽이 정지하고 있으면 열운동과 자유채적에 의하여 자유 에너지가 최소가 되게 배열되어 국

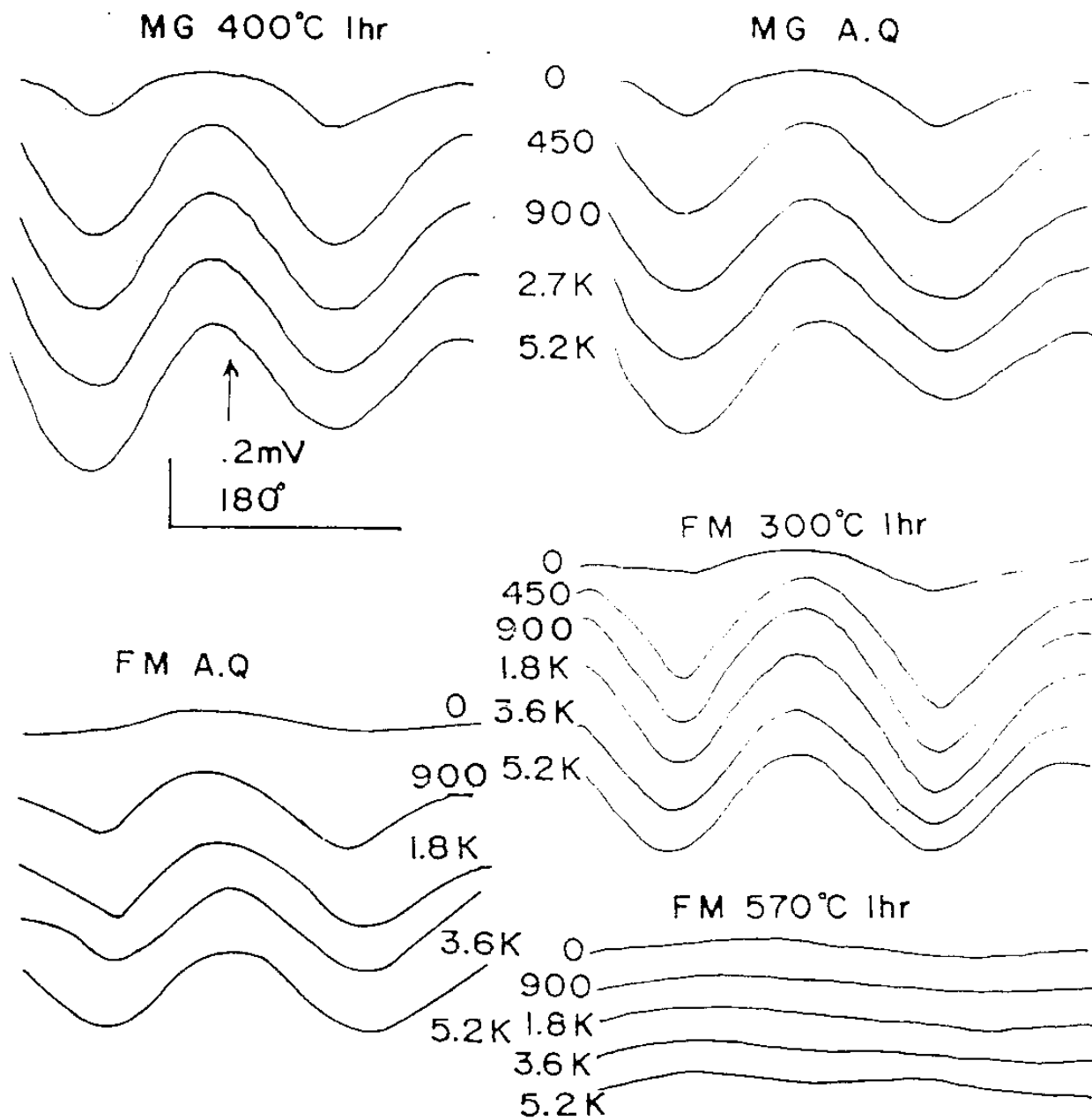


Fig. 3.3. Magnetostriction curves for the samples.

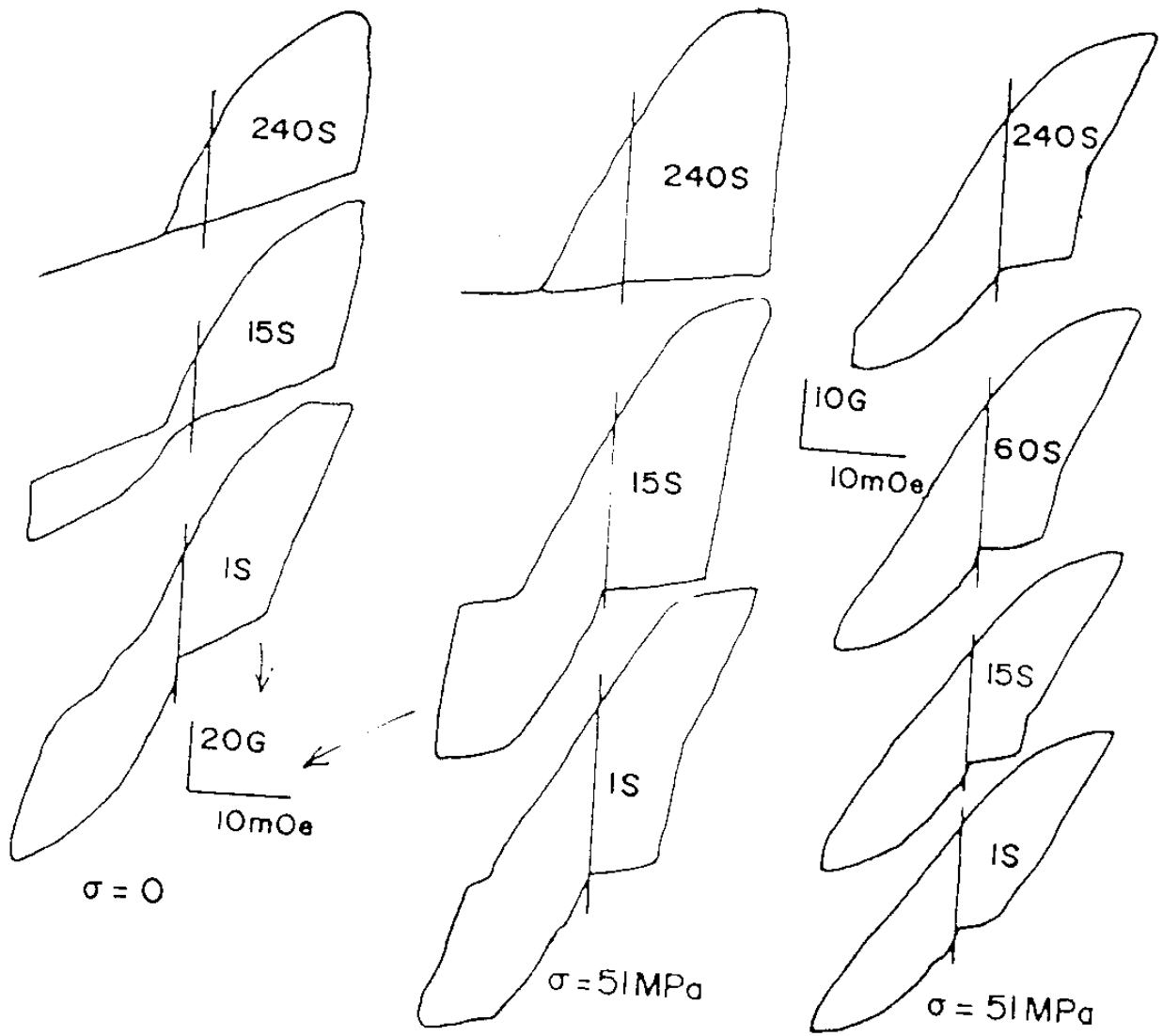


Fig. 3.4. Minor loops of MG measured with pulse method.

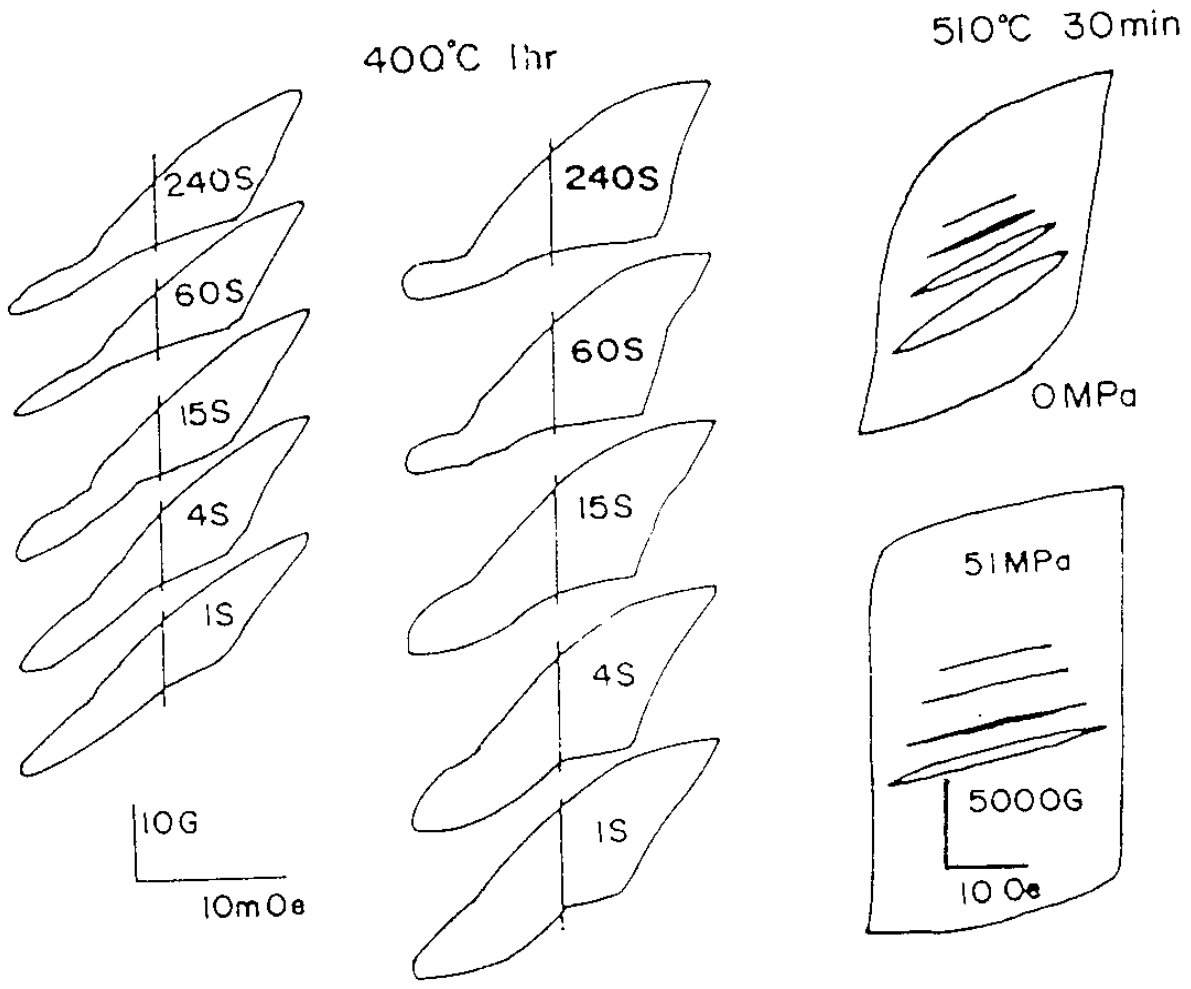


Fig. 3.5. Minor loops of MG measured with pulse method.

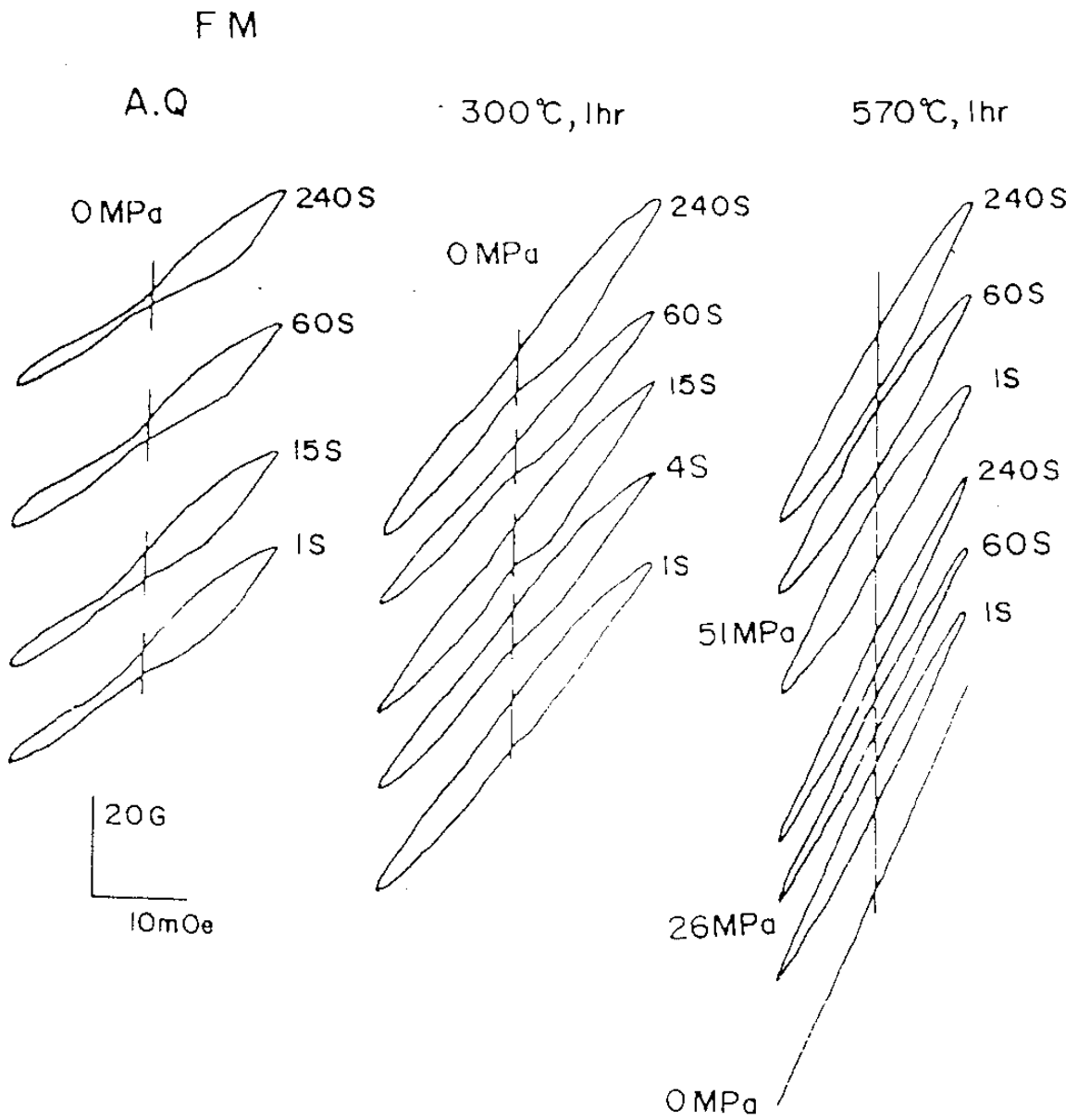


Fig. 3.6. Minor loops of FM measured with pulse method.

부적 이방성이 생기고, 그것에 의해 180° 자벽은 퍼텐셜 우물속에서 안정화된다. 180° 자벽이 외부자기장 H에 의하여 힘을 받아 우물에서 벗어나게 하는데 필요한 외부자기장 H에 의하여 안정화 자기장 H₀를 구할 수 있다. H₀의 장력 열처리 및 시간변화는 그림 3.7과 같다. 두 시료의 H₀의 교류소자후의 시간 t에 대한 변화는 다음과 같다.

$$H_0(t) = m \log t + H_0(1) \dots\dots\dots(3.1)$$

이것은 Richter형 감쇄곡선의 중간부분에 해당된다. 직선의 기울기 m은 DA의 세기에 관계되며 시료별, 열처리 및 장력효과를 요약하여 표 3.3을 얻는다.

Table 3.3 The slope m in the equation(3.1)

Sample	MG		FM	
	A.Q	400°C,1hr	A.Q	300°C, 1hr
0(MPa)	3.2	1.3	1.5	0.3
16(MPa)	3.1	0.7	1.5	0.3
32(MPa)	2.8	1.3	1.1	0

열처리와 외부장력 σ_a 에 의하여 H₀가 모두 감소하며 기울기 m도 감소하고 있다. 결정화후에는 두 시료 모두 constricted loop는 거의 없으므로 H₀도 없어진다.

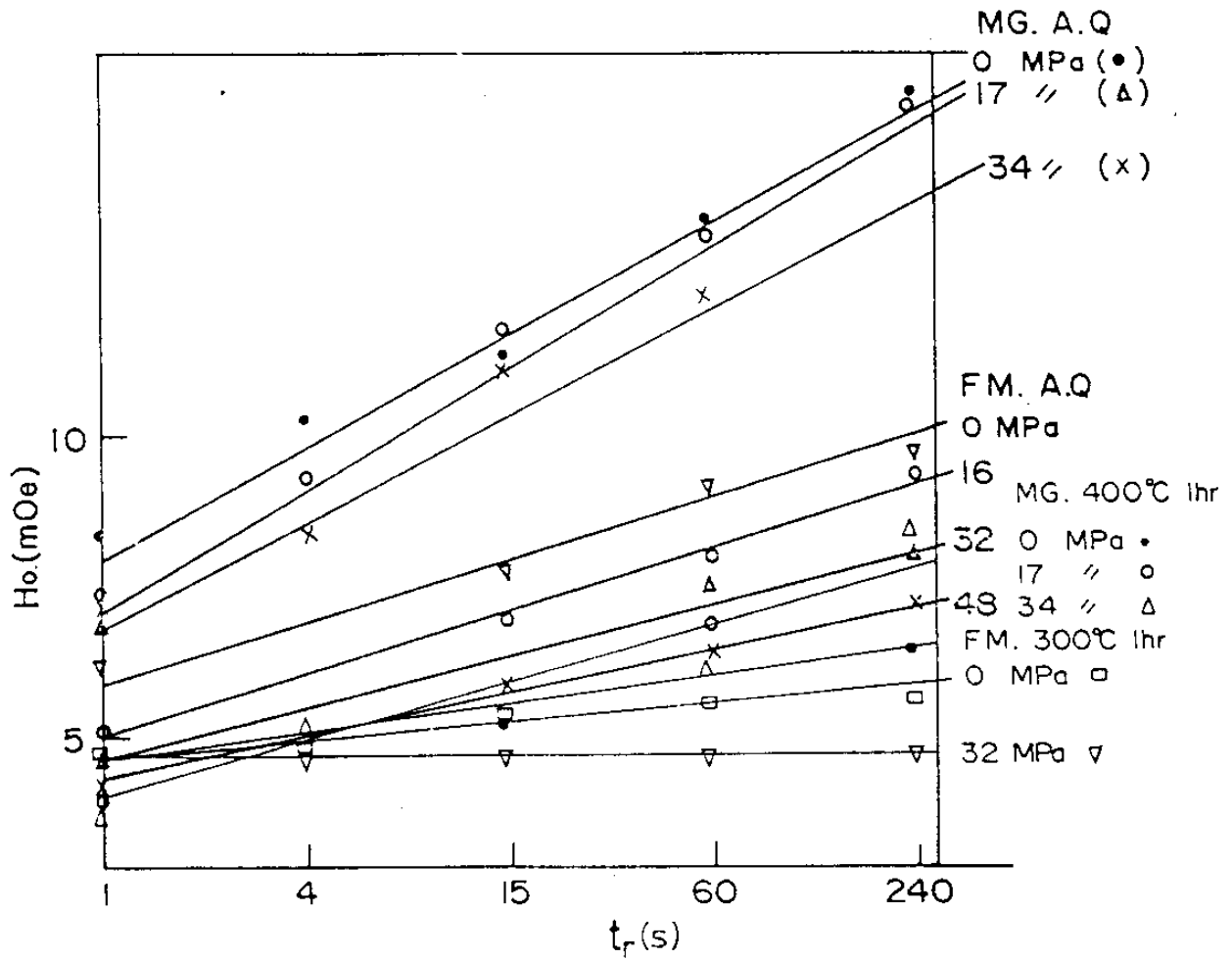


Fig. 3.7. Time and tension variation of stabilization field of the samples.

(2) Reluctivity r

자화율 χ 의 역수인 reluctivity r의 측정결과는 그림 5.8과 같으며 교류소자 후의 시간 t에 대한 변화는 H_0 와 같다.

$$r = n \log t + r(1) \dots \dots \dots (3.2)$$

인 관계가 성립된다. r은 열처리에 의하여 감소하며 장력 σ_a 에 의하여 증가하며 기울기 n을 요약하면 표 3.4와 같다.

Table 3.4 The slope n in formula(3.2)

Sample	MG			FM		
	A.Q	400°C, 1hr	510°C, 1hr	A.Q	300°C, 1hr	570°C, 1hr
0(MPa)	.6	1.3	0	0.7	0.5	0
16(MPa)	2.0	2.1	0	1.0	.6	.3
32(MPa)	1.3	2.8	0	1.3	.4	.7

투자율 여효(DA)의 세기를 나타내는 기울기 n은 장력인가에 의하여 커지는 경향이 있다. 이것은 Vilari 효과에 의한 180° 자벽의 증가로 설명된다. 두 시료 모두 결정화가 되면 n은 거의 0이 되어 DA는 없어진다.

(3) Minor loop의 특성 해석

이상의 실험결과를 해석하기 위하여 자화율 χ 의 이론적 근거를 살펴본다. 자화과정은 회전자화와 자벽의 이동으로 분류된다. 단

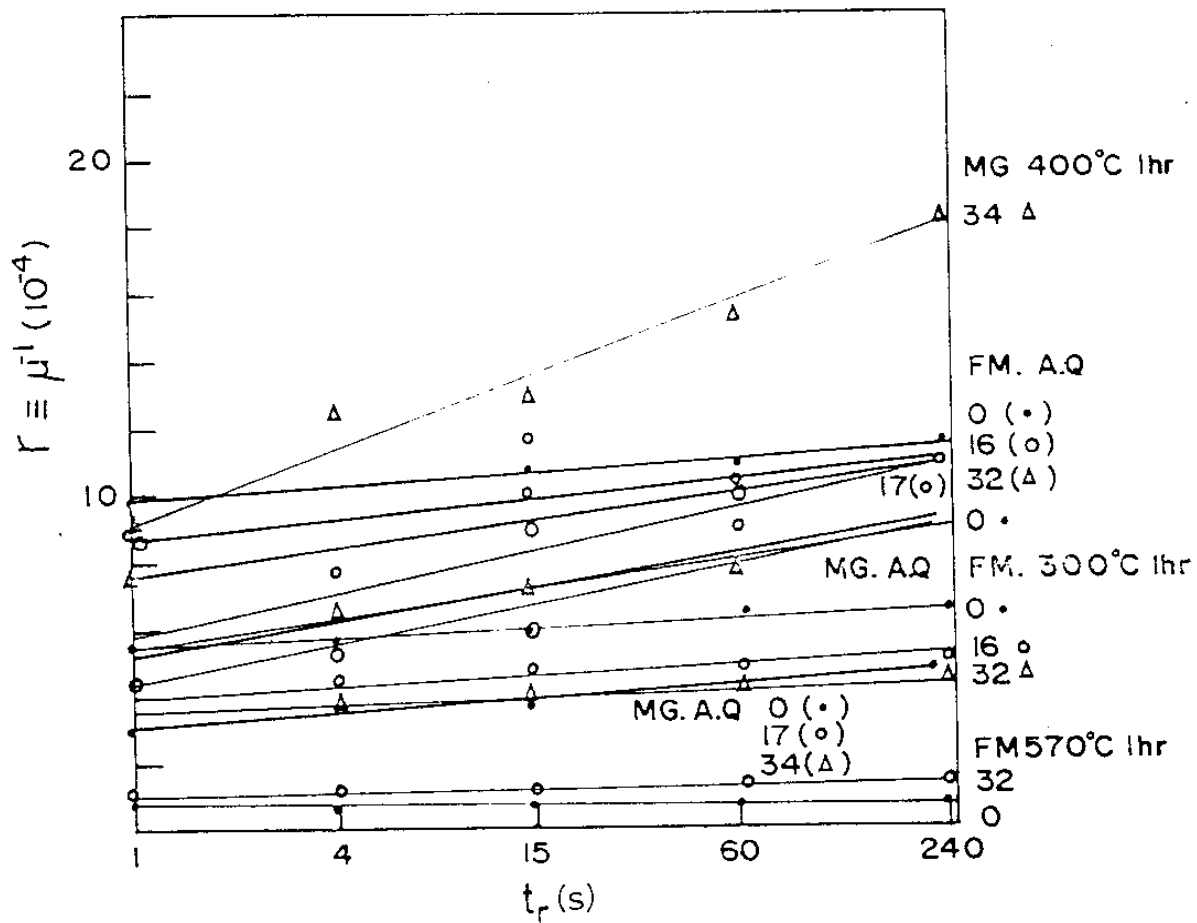


Fig. 3.8. Time and tension variation of reactivity of the samples.

일자구, 일측이방성의 경우 $\chi = I_s^2 / 2\mu_0 Ku$ 이며⁽¹¹⁾ 180° 자벽의 병진이
 동의 경우⁽¹²⁾ $\chi = 2I_s^2 / 9\mu_0 \pi^2 \lambda \sigma$ 이다. 여기서 μ_0 는 진공의 투자율, λ 는
 자왜, σ 는 실효응력이다. 실제의 자화과정은 회전자화와 병진자화의
 복합이며 $I_s^2 / 2\mu_0$ 는 정자기에너지밀도 E_m 이고 Ku 와 $\frac{2}{3} \lambda \sigma$ 는 결정자기
 이방성밀도 E_A 및 자왜에 의한 이방성밀도 E_λ 이므로 다음과 같은
 일반화 모형을 가정한다.

$$\chi = \frac{I_s^2 / 2\mu_0}{aKu + b(\frac{3}{2} \lambda \sigma)} \equiv \frac{E_m}{aE_A + bE_\lambda}$$

여기서 I_s 는 포화자화, μ_0 는 진공의 투자율, a 와 b 는 결합비중계수,
 E_A 는 이방성 에너지 밀도, E_λ 는 자왜에 의한 이방성 에너지 밀도
 이다.

a 와 b 를 결정하기 위하여 $1/\chi = r$ 라 하면

$$r = [aKu(0) + aKi(t) + b\lambda\sigma_0] / E_m$$

여기서 $Ku(0)$ 은 교류소자 직후의 이방성상수, $Ki(t)$ 는 소자후의 시
 간 t 때의 유도이방성상수 σ_0 는 내부응력, σ_e 는 외부의 인가장력이다.

따라서 b 는 $\frac{\partial r}{\partial \sigma_e} = \frac{b}{E_m} \lambda$ 에 의하여 $b = \frac{E_m}{\lambda} \cdot \frac{\partial r}{\partial \sigma_e}$ 로 구할 수 있다.

또 $\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{a}{E_m} = \frac{\partial Ki}{\partial t}$ 와 실험식 $r = n \log t + n(1)$ 에 의하여 $Ki = n E_m$

$\log t/a$ 가 되며, 열처리예 의하여 $\sigma_e = 0$ 이 된다고 가정하면 $r(t=1,$
 $\sigma_e = 0, \sigma_0 = 0) = a Ku / E_m$ 가 됨으로 $a = E_m \cdot r(t=1, \sigma_e = 0, \sigma_0 = 0) / Ku$ 에

의하여 a를 구할 수 있다. 위의 모형의 적용결과는 표 3.5와 같다.

Table 3.5 Several characteristics of the samples. The values of K_i are at $\sigma_e=0$ and $t=240S$.

	E	Ku	a	σ_0	$\frac{1}{3} \lambda \sigma_0$	$\partial r / \partial \sigma_e$	b	n	K _i *	
									AQ	AN
단위	kJ/m ²	kJ/m ²	10 ⁻²	MPa	kJ/m ²	10 ⁻⁸	10 ⁻²	10 ⁻⁴	kJ/m ²	kJ/m ²
MG	90	1.1	2.5	17	0.59	14.1	5.5	0.6	0.51	0
FM	60	2.6	2.2	-4.1	-0.12	-4.4	-1.3	0.7	0.45	0

이 표에 의하여 다음과 같은 사실을 알 수 있다.

가) MG의 내부응력은 17 MPa이며 그에 대한 자왜의 이방성 에너지 $\frac{3}{2} \lambda \sigma_0$ 는 590 J/m²로서 Ku의 1100 J/m²와 비슷한 크기이며, r에 대한 Ku와 $\frac{3}{2} \lambda \sigma_0$ 의 기여도 a와 b는 0.025와 0.055로 자왜기여도가 크다. M의 유도이방성 K_i는 열처리전에는 교류소자후 240초간에 510 J/m²이며 Ku의 1/2 정도이며 510°C, 1hr의 열처리후에는 K_i는 0이 되어 DA는 없어진다. 열처리전의 FM은 인가장력 σ_e 에 의하여 자화율이 증가하고 있다. 따라서 상기의 모형에 의하면 자화율에 대한 자왜에 대한 이방성의 기여도 b는 -가 되고 내부응력 σ_0 도 -의 값이 된다. 이 문제점의 해명에는 상기 모형의 개선과 좀더 많은 자료의 축적이 필요하다고 본다. FM의 K_i는 열처리전에는 450 J/m²이며, MG와 비슷한 크기이고, 570°C, 1hr의 열처리후에는 0

이 된다. 따라서 DA는 비정질의 구조적인 문제일 가능성이 커진다.

(나) 180° 자벽의 두께 δ

두 시료의 180° 자벽의 두께 δ 의 계산치는 그림 3.9와 같다. 열처리전의 MG의 δ 는 장력 $\sigma_e=0$ 일때 $0.6\mu\text{m}$ 이고, 교류소자후의 시간에는 거의 무관계였다. δ 에 관한 이론식⁽¹³⁾ $\delta=2\pi\sqrt{A/K}$ (A 는 교환상수, K 는 광의 이방성 상수)에 있어서 $K=K_u+\frac{2}{3}\lambda(\sigma_o+\sigma_e)$ 라고 볼 때 σ_e 에 대한 δ 의 변화는 정성적으로 일치하고 있다. 즉 σ_e 의 증가에 따라 δ 는 감소하고 있다. 400°C, 1hr의 열처리후의 δ 는 열처리전과 거의 같다. FM의 경우도 σ_e 의 증가에 따라 δ 는 역시 감소하며, 열처리에 의하여 δ 는 매우 커지며 최적 열처리조건인 570°C, 1hr의 경우는 $2.6\mu\text{m}$ 에 달하여 영자왜 합금인 $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ 과 거의 같은 값⁽⁸⁾이 된다. 이때 안정화 자기장 H_o 는 0.02 A/m로 격감하며, 교류소자후의 시간 t 에 대해 증가하지 않기 때문에 DA는 없어진다.

제 4 절 결 론

Finemet의 고투자율의 기구에 대하여 연구하기 위하여 이것과 Metglas를 대비하여 연자성 기초특성을 측정비교하였으며, minor loop 특성을 일반화된 자화율의 모형을 써서 조사하였다. 안정화자

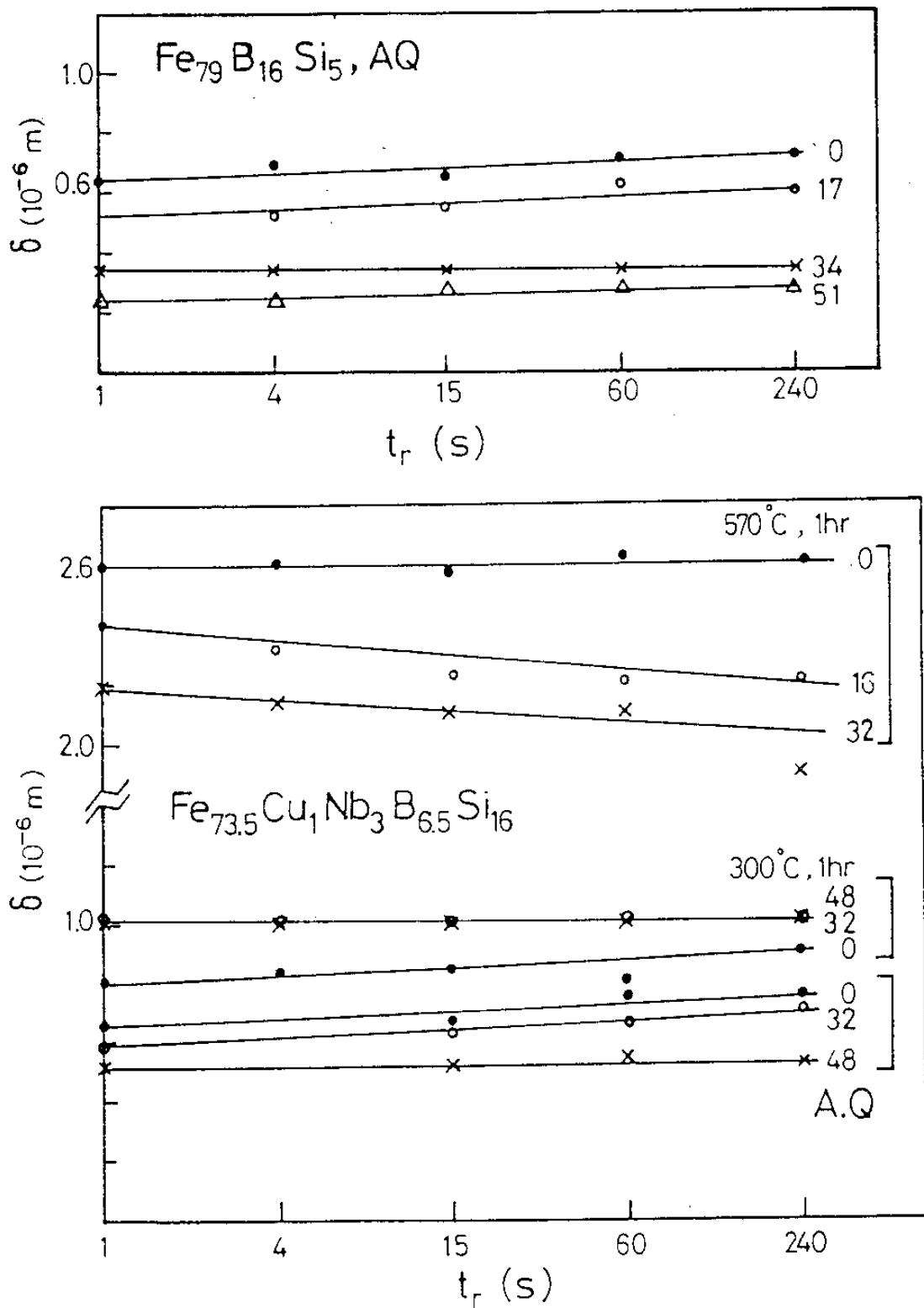


Fig. 3.9. Time and tension variation of 180° domain wall thickness of the samples.

기장, reluctance, 180° 자벽의 두께 등의 열처리, 장력, 교류소자후의 시간의존성에 관한 자료가 얻어졌으며, 자화율 모형의 성립여부를 조사하여 대부분은 반정량적인 일치를 보였으나 Finemet의 내부응력 및 180° 자벽의 장력의존성은 서로 상치한 결과가 얻어졌다. 따라서 이 부분은 장차의 문제로 남아있다.

참 고 문 헌

- (1) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi : J. Appl. Phys., 64 (1988) 6044
- (2) H. Hoffmann : Phys. Stat. Sol., 33 (1969) 175
- (3) H. Hoffmann : IEEE Trans., Mag-4 (1968) 32
- (4) G. Herzer : IEEE Trans., Mag-25 (1989) 3327
- (5) M. Takahashi and T. Shimatsu : IEEE Trans., Mag-26 (1990) 1485
- (6) 이용호, 이연숙, 신용돌, 노태환, 강일구 : 한국자기학회지 창간호, (1991) 30
- (7) 이용호, 신용돌, 이영희, 김희중, 강일구 : 응용물리, 2 (1989) 437
- (8) Y.H. Lee : IEEE Trans., Mag-23 (1987) 2131
- (9) M. Takahashi and S. Ishio : S., Jap. J. Appl. Phys., 16 (1977) 2273
- (10) H. Morita, H. Fujimori and Y. Obi : Jap. J. Appl. Phys., 20

- (1981) 126
- (11) S. Chikazumi : Physics of Magnetism, John Wiley Co, (1964)
263
- (12) ibid p.265
- (13) ibid p.188
- (14) Metglas Catalog. Allied Chemical Co. (1984)

제 4 장 비정질 금속합금 $Fe_{76}Mo_7P_{17}$ 의 결정화 특성과 점성유동 특성

제 1 절 서 언

비정질 합금의 우수한 전기적, 자기적, 기계적 그리고 열적 성질들은 열처리과정으로 인하여 그러한 성질들이 급격히 변화되기도 하며 상실된다⁽¹⁾. 비정질 합금의 구조이완, 결정화특성, 열적안정성, 점성유동특성에 관한 연구가 지금까지 활발히 진행되어 왔다⁽²⁾. 특히 Fe-M-P(M=Cr, V, Ni)계에 대해 첨가원소에 따른 점성유동성질, enthalpy 이완특성 그리고 결정화특성에 대한 연구는 이미 보고된 바 있다^{(3)~(4)}.

본 연구는 $Fe_{76}Mo_7P_{17}$ 계 비정질 합금의 결정화특성 및 점성유동의 성질에 관해 알아보기 위하여 X선 회절 실험으로 비정질상과 석출물을 조사하였으며, 비등온조건하에서 시차주사열분석(Differential Scanning Calorimetry, DSC, Seico. I, SSC 5000)실험을 통해 결정화하는데 필요한 활성화에너지 그리고 결정화 기구를 밝히는데 필요한 반응차수와 결정화 분율 등을 조사하였으며, 비등온조건하에서 열기계적분석(Thermomechanical analyzer, TMA, Seico.I, TMA 100)실험으로 열팽창계수 및 정상상태의 점성유동온도를 측정하여 이상유리전이온도 및 점성 등을 조사하여 결정화 과정 및 점성유동의 특성을 연구했다.

제 2 절 실험방법

실험에 사용된 비정질 합금 $Fe_{76}Mo_7P_{17}$ 은 성분 원소를 Tammann판에 넣고 고주파 유도 가열에 의해 Ar gas 분위기에서 용해하여 melt spinning 방법으로 제작했으며 시료는 폭이 약 $800\mu m$, 두께가 약 $12\mu m$ 정도인 ribbon형 시료이다. 준비된 시료를 2×10^{-6} Torr 정도의 진공에서 파이렉스 유리관에 넣고 봉입한후, 열처리한 시료에서 나타나는 결정화과정을 정량적으로 알아보기 위해 유리전이온도(T_g)와 결정화온도(T_x)보다 충분히 낮은 200, 250, 300, 350 그리고 $400^\circ C$ 에서 각각 1, 3, 그리고 10시간씩 미리 열처리한후 공기중에서 냉각시켰다.

시료의 비정질상은 X선 회절기(Rigaku Co. Geigerflex D/max 3A)로 2θ 를 $20 \sim 90^\circ$ 까지 주사하여 비정질 특유의 퍼진 peak를 확인하였다. 이때 사용한 X-ray source는 $CuK\alpha_1\{\lambda=1.5405 \text{ \AA}, \text{ monochromator}(\text{graphite single crystal}(0002), 2d=6.708 \text{ \AA})\}$ 를 사용하였으며 가속전류와 전압은 각각 15mA와 35kV이었다. 주사속도는 $2^\circ/\text{min}$ 이었고, divergence slit는 1° 를 택하였으며 counter의 세기와 분해능을 고려하여 receiving slit는 0.3mm로, scattering slit은 $1/2^\circ$ 를 택했으며, cps는 400이었다. XRD chart의 2θ 에 대한 peak 각도와 강도를 각각 5번씩 측정하여 평균한 다음 Hanawalt method⁽⁵⁾에 의해 JCPDS card와 비교하여 석출물을 판정하였다. DSC 실험은 ribbon형 시료를 열전달이 잘되도록 잘게 잘라서 7mg 정도의 질량으로 평량하여 Al pan에 넣고 동질의 cover를 씌운후 chamber속에 넣고

실험하였다. 기준 시료로는 Al pan과 cover를 사용하였으며 분위기는 Ar gas를 사용하였으며 가열속도는 10, 20, 40 그리고 60°C/min으로 각각 택하고 주사온도 범위는 50°C에서 600°C까지 하였다. 각 실험에서 얻은 thermogram으로부터 peak point를 판독하여 가열속도에 대한 peak point 온도의 이동 관계로부터 유도된 Kissinger 식을 사용하여 활성화에너지를 구하였으며, Ozawa 방법으로 반응차수를 구하였다. TMA 실험은, 리본형 시료를 Tension mode의 probe에 맞게 시료를 2cm 정도로 잘라서 chuck에 끼운 다음 실험하였다. 분위기 gas는 Ar을 사용하였으며 가열속도는 10°C/min으로 하였고, 가해진 stress는 2.5, 5, 10 그리고 20 MPa로 하고 주사온도는 200°C에서 600°C까지 하였다. TMA 곡선으로부터 expansion rate를 구하였고, DTMA 곡선으로부터 T_g point를 구하여 이상유리전이온도(T_{gi})를 구하였다.

제 3 절 실험결과 및 고찰

1. X-ray 회절

결정화 과정에 의해 생성된 결정상을 알아보기 위하여 X-ray 회절무늬를 조사하였다. 그림 4.1은 각각 주어진 온도에서 10시간 동안 열처리한 $Fe_{76}Mo_7P_{17}$ 비정질시료의 열처리온도에 대한 대표적인 X선 회절도이다. 400°C, 10시간까지는 $2\theta=43.6^\circ$ 를 중심으로 비정질 특유의 퍼진 peak가 나타났으며 열처리온도가 450°C, 10시간 열처리한 시료에서 완전히 결정화되어 안정상인 $\alpha-Fe(bcc, a=2.8645\text{\AA})$,

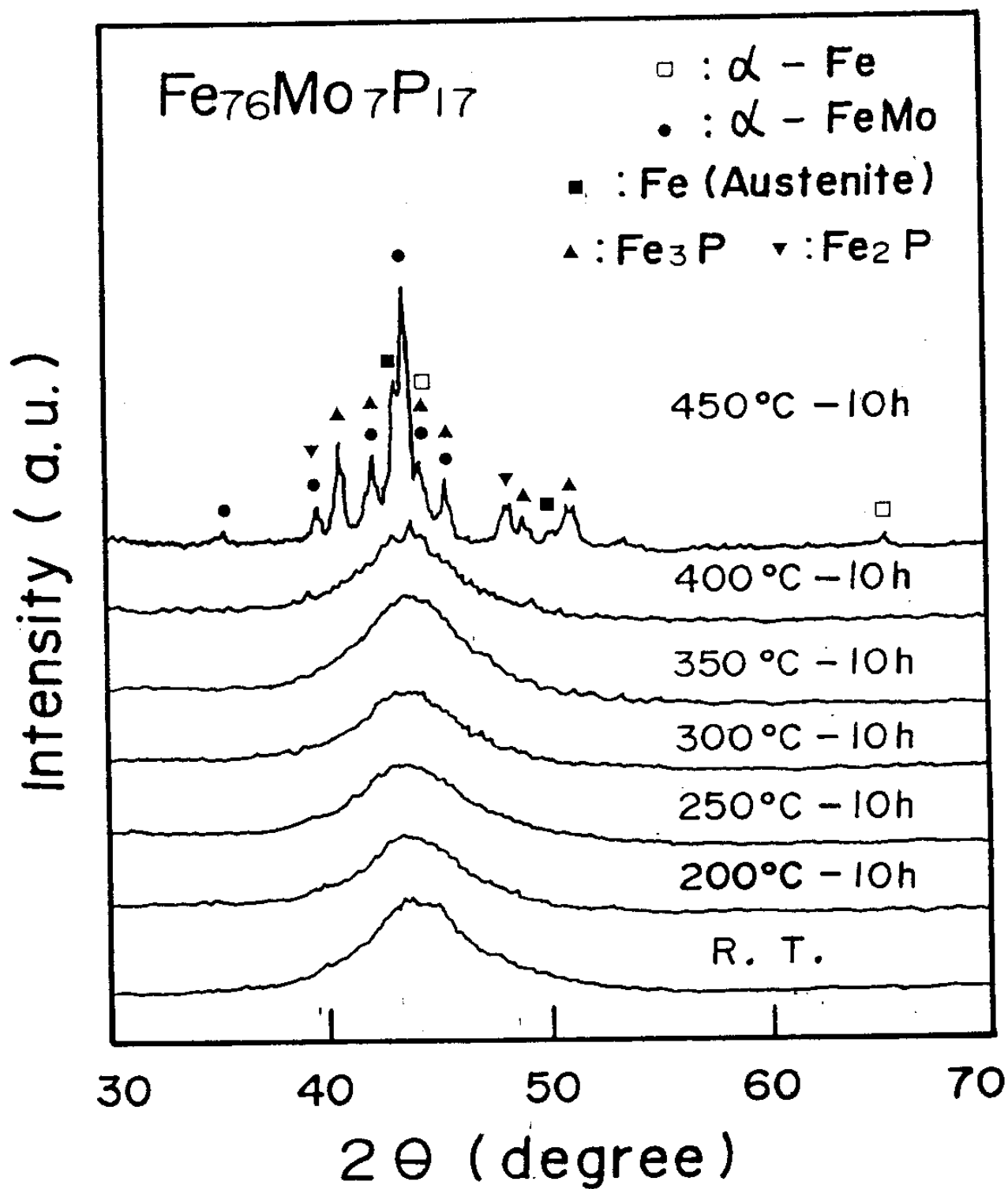


Fig. 4.1 X-ray diffraction patterns of amorphous $\text{Fe}_{76}\text{Mo}_7\text{P}_{17}$ alloy pre-annealed at various temperature for 10 hours.

Fe₂P(hexagonal), Fe₃P(centered tetragonal, a=9.051 Å, c=4.4872 Å), α-FeMo(tetragonal a=9.218 Å, c=4.813 Å) 그리고 Fe(Austenite) (cubic, a=3.60 Å) 등이 석출⁽⁶⁾되었다.

2. 시차 주사 열분석

1) 활성화 에너지

결정화에 대한 활성화에너지를 Kissinger 방법⁽⁷⁾으로 구하였다.

Kissinger 방정식은

$$\frac{d[\ln(Q/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R} \dots\dots\dots(4.1)$$

이다. 여기서 T_p는 peak 온도, Q는 가열속도, R은 기체상수 그리고 E는 활성화에너지이다. (4.1)식으로부터 1/T_p대 ln{Q/(T_p²)}의 그림에서 직선의 기울기를 구한뒤 활성화에너지 E를 구하였다. 그림 4.2는 1시간 동안 열처리한 Fe₇₆Mo₇P₁₇ 시료의 열처리온도에 대한 활성화에너지관계식을 나타낸 것이다. 이것은 열처리온도가 증가함에 따라 250°C까지는 활성화에너지가 증가하다가 점점 감소하여 450°C에서 급격한 감소가 나타남을 알 수 있는데 이것은 미리 생성된 공용들의 성장때문에 결정화하는데 필요한 에너지가 250°C에서 증가하였으며 그 이후에서는 열처리함으로써 생긴 핵이 latent heat source로서 작용하여 성장이 촉진되므로 활성화에너지가 감소한다는 이론⁽⁹⁾으로 해석된다.

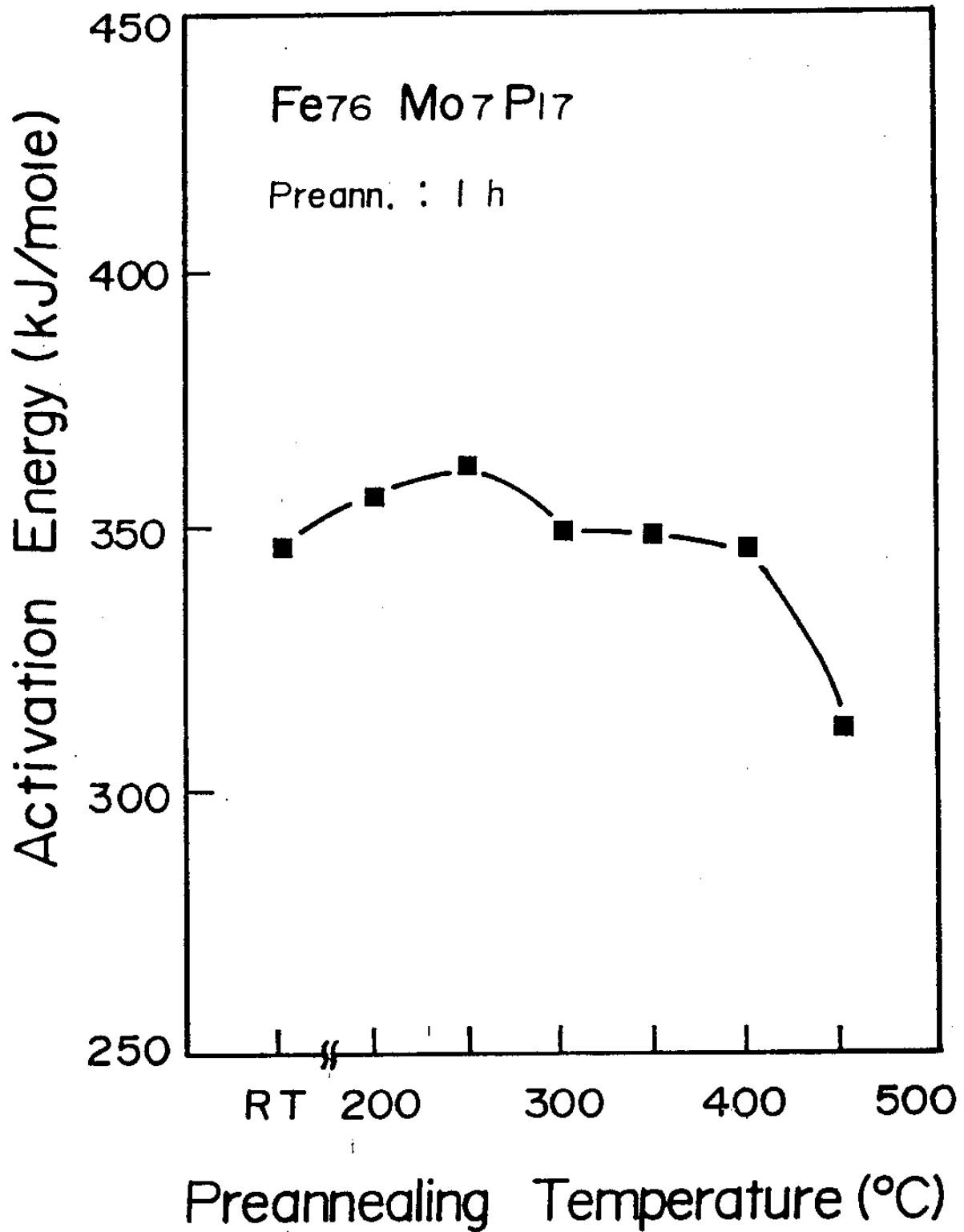


Fig. 4.2 Activation energy of crystallization for amorphous Fe₇₆ Mo₇P₁₇ alloy as a function of preannealing temperature.

2) 반응차수

비정질 금속합금에서 결정화는 핵생성과 성장과정으로 설명⁽⁹⁾ 되는데 이들의 결정화기구는 반응차수로서 설명될 수 있다⁽¹⁰⁾. 반응기구를 설명하기 위해 T. Ozawa 방법으로 반응차수를 구하였다⁽¹¹⁾.

$$\left. \frac{d \log\{-\ln(1-x)\}}{d \log Q} \right|_{T_0} = -n \dots\dots\dots(4.2)$$

윗식에서 Q는 가열속도, X는 T_A에서 결정화분을 그리고 T_A는 각각의 가열속도에서 peak 면적내에 포함되는 온도를 결정화분을 X를 구하기 위해 특정지운 온도이다. 여기서 X는 DSC Thermogram의 발열 peak 면적중 T_A까지의 peak 면적으로 나누어서 구했고 n은 반응차수이다. 그림 4.3은 Fe₇₆Mo₇P₁₇의 열처리온도에 대한 반응차수의 관계를 나타냈는데 n=2 정도로 일정두께의 discs 확산에 의해 조절되는 성장⁽¹²⁾으로 해석되는 결정화 기구의 변화가 이루어짐을 알 수 있었다.

3) 결정화 분율

본 연구에서는 비등온 조건하에서 DSC 발열곡선의 결정화분율(X)이 0%인 시작온도와 (T_x)에서의 분율 (X)를 결정화 0%에서 부터 100 사이에서 조사하였다. 핵생성과 성장과정을 포함한 많은 변환을 등온조건일때, Johnson-Mehl-Avrami 방정식으로 다음과 같이 기술할 수 있다⁽¹³⁾.

$$X = 1 - \exp[-kt^n] \dots\dots\dots(4.3)$$

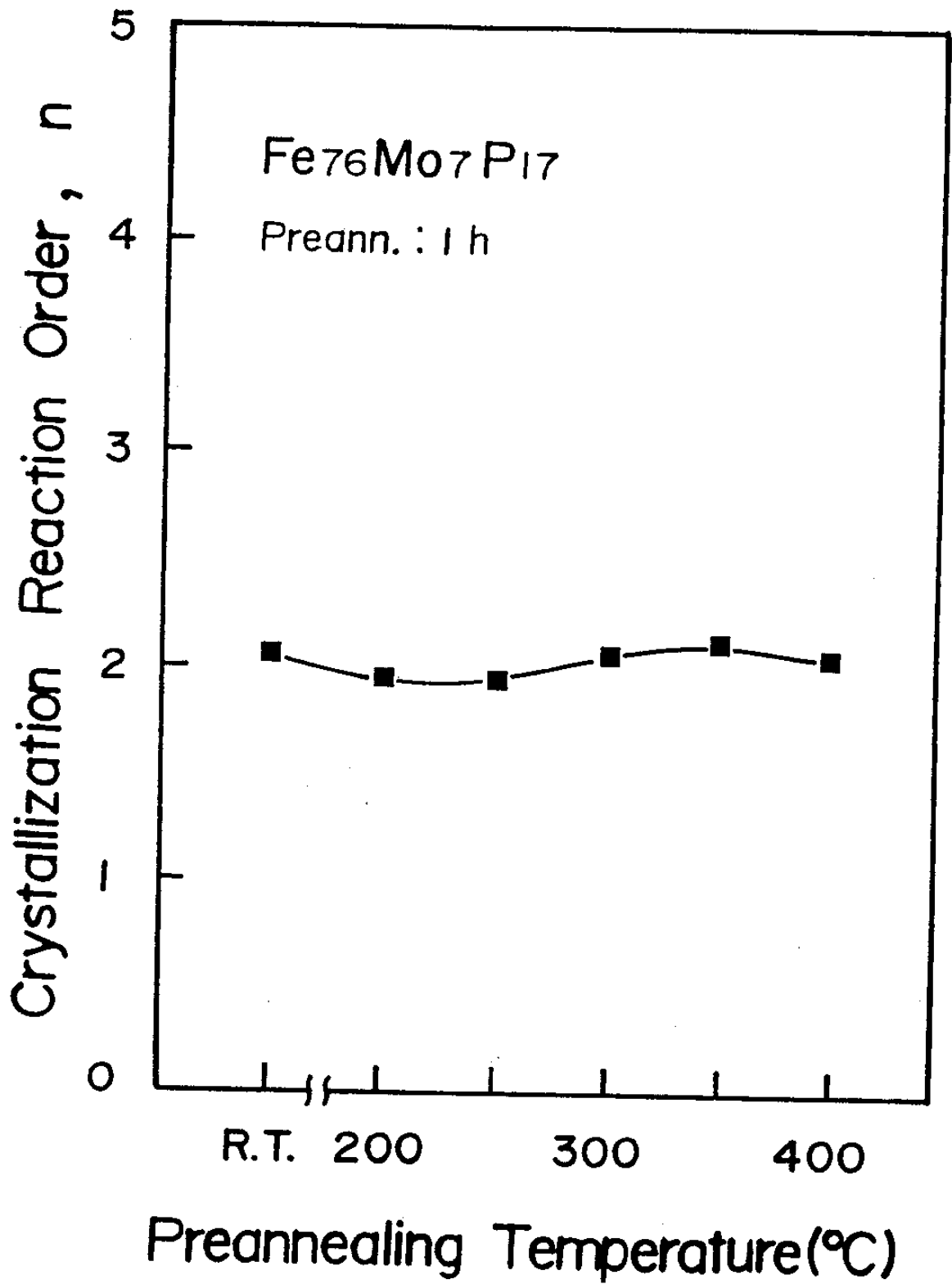


Fig. 4.3 Reaction order of crystallization for amorphous Fe₇₆Mo₇P₁₇ alloy as a function of preannealing temperature.

여기서 X 는 결정화분율, k 는 핵생성과 성장률에 관한 비례상수 그리고 n 은 핵생성과 결정성장기구를 반영하는 인자이다. 비등온조건하에서 발열율 ($dH(t)/dT$)은 거의 시료의 결정화율(dX/dT)에 비례한다. 따라서 분율 $X(\%)$ 는 어떤 온도 T_A 까지의 enthalpy양을 전체 enthalpy양으로 나누어서 구할 수 있다. 즉,

$$X(\%) = \frac{\int_{T_i}^{T_A} \Delta H/\Delta T dt}{\int_{T_i}^{T_f} \Delta H/\Delta T dt} \times 100 \dots\dots\dots(4.4)$$

여기서 T_i 는 발열곡선의 시작온도, T_f 는 발열곡선의 끝온도, T_A 는 결정화분율 X 를 구하기 위해 특정지운 온도, ΔH 는 DSC 발열량의 면적이다. 그림 4.4는 열처리하지 않는 $Fe_{76}Mo_7P_{17}$ 시료의 가열온도에 대한 결정화분율을 가열속도별로 나타낸 것이다. 가열속도가 증가함에 따라서 결정화 시작점의 온도가 점점 높아짐을 볼 수 있는데 이것은 원자간의 bonding energy를 끊는데 가열속도가 $10^\circ C/min$ 인 것이 $20^\circ C$, $40^\circ C/min$ 보다 더 충분한 열량을 안정적으로 공급받기 때문에 더 빠른 결정화가 이루어짐으로 해석된다. 결정화 시작온도 (T_x)에서 가열속도가 10, 20, 그리고 $40^\circ C/min$ 에서 살펴본 결정화분율은 각각 41, 40.5 그리고 34%였고, T_p 에서는 결정화분율이 각각 67.2, 66.8 그리고 65.8%였다.

3. 열기계적 분석

물질의 온도는 조절된 program에 따라 변화시켜가면서 진동

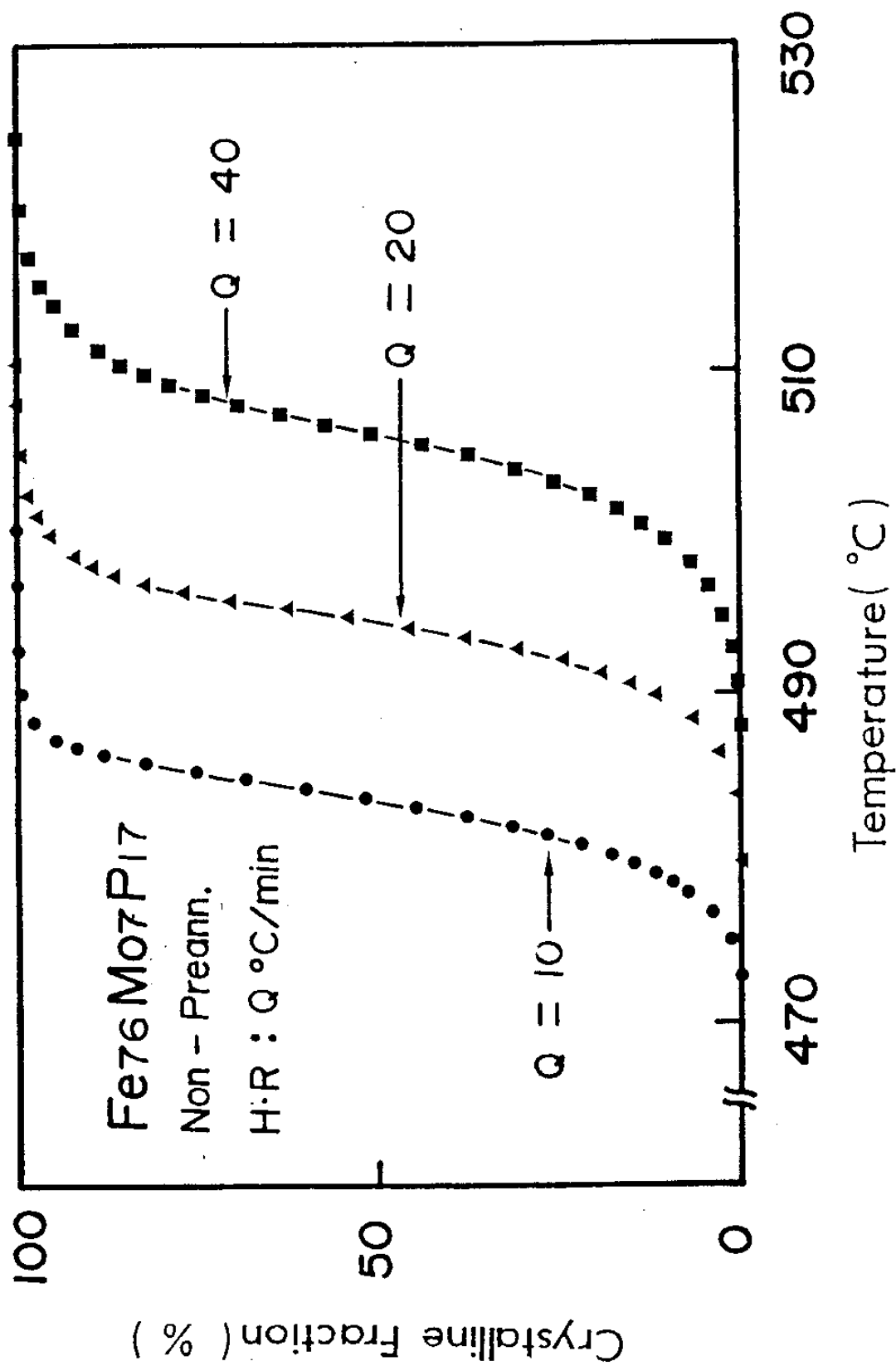


Fig. 4.4 Crystalline fraction curves as a function of temperature for amorphous Fe₇₆Mo₇P₁₇ alloy.

하지 않는 하중을 가해 그 물질의 변화를 온도의 함수로써 측정하는 방법으로 온도를 올릴때 시료가 팽창하거나 수축하는 길이를 관측하는 것이 열기계적분석장치의 일반적인 개요이다. 그림 4.5는 열처리하지 않는 $Fe_{76}Mo_7P_{17}$ 시료를 가열속도 $10^{\circ}C/min$ 으로 $50^{\circ}C$ 에서 $550^{\circ}C$ 까지 20 MPa 장력하에서 TMA 실험하여 얻은 실험곡선을 나타낸 것이다. 여기서 T_A 와 T_{vs} 는 점성유동의 개시온도와 정상상태의 점성유동온도 즉, 최대팽창이 이루어지는 최소 점성온도를 나타내고, T_g , T_x , 그리고 ΔT 는 TMA 곡선상에서 나타나는 것으로 유리전이온도, 결정화 개시온도, 그리고 점성유동이 흐르는 온도영역으로 나타난다. 점성을 계산하는 방법⁽¹⁴⁾은 Viscous flow 영역에서

$$\eta = \sigma / 3\dot{\epsilon} \dots\dots\dots(4.5)$$

이다. 여기서 σ 는 변형력이고, $\dot{\epsilon}$ 는 변형율이다. 그림 4.6은 $Fe_{76}Mo_7P_{17}$ 시료를 가열속도 $10^{\circ}C/min$ 과 5 MPa의 장력하에서 온도와 점성과의 관계를 나타낸 것이다. $300^{\circ}C$ 에서 3시간동안 열처리한 시료에서의 점성값은 열처리하지 않은 것의 점성값보다 낮은 것을 알 수 있는데 이것은 앞에서 밝힌 결정화 기구와 같은 의미를 부여하고 있다. 즉, 원자간의 결합에너지가 미리 열처리함으로서 깨어져 열처리하지 않은 시료보다 flow가 쉽게 흐르게 되어 expansion rate가 크게 된다는 것으로 해석된다. 그림 4.7은 열처리하지 않은 $Fe_{76}Mo_7P_{17}$ 시료의 상대신장 $\Delta L/L$ 과 온도의존성을 2.5, 5, 10 그리고 20 MPa에 대해서 나타낸 것이다. 20 MPa 장력 이상에서는 2.5, 5, 10 MPa에서 볼 수 없었던 T_g 현상이 나타나는데 이것은 원자와

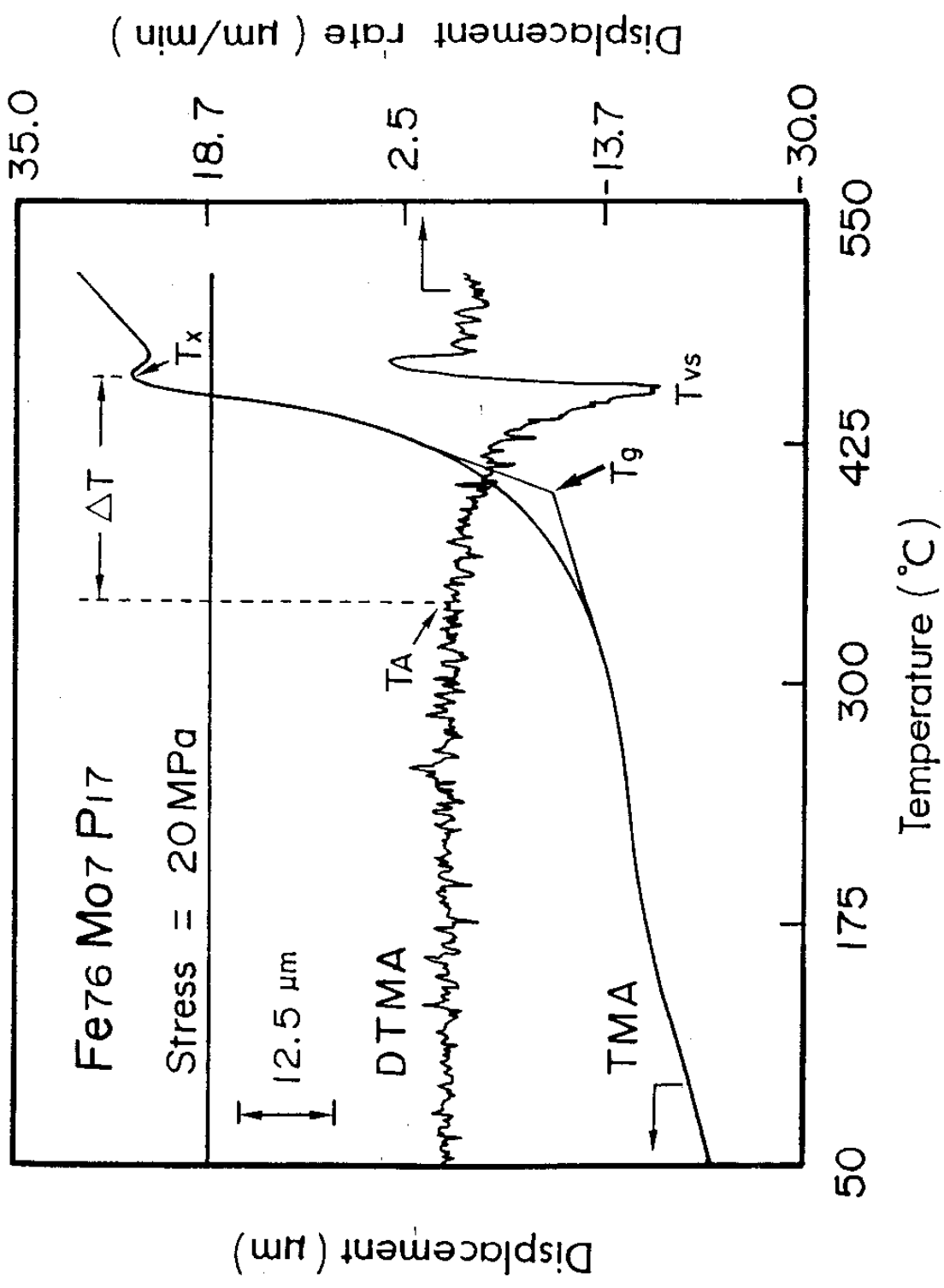


Fig. 4.5 TMA and DTMA curves defining the characteristic temperature.

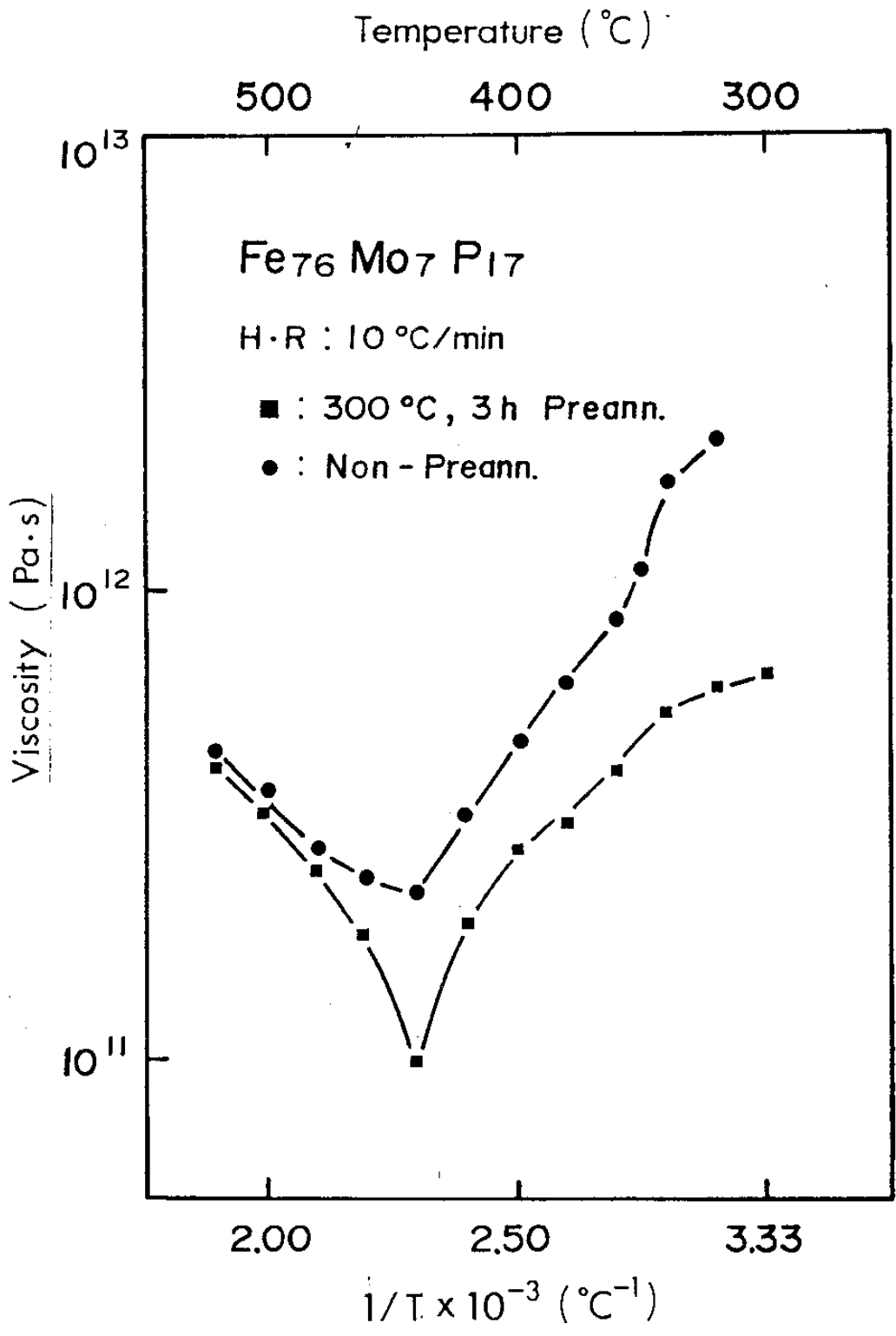


Fig. 4.6 Temperature variation of viscosity for Fe₇₆Mo₇P₁₇ at a stress level of 5 MPa.

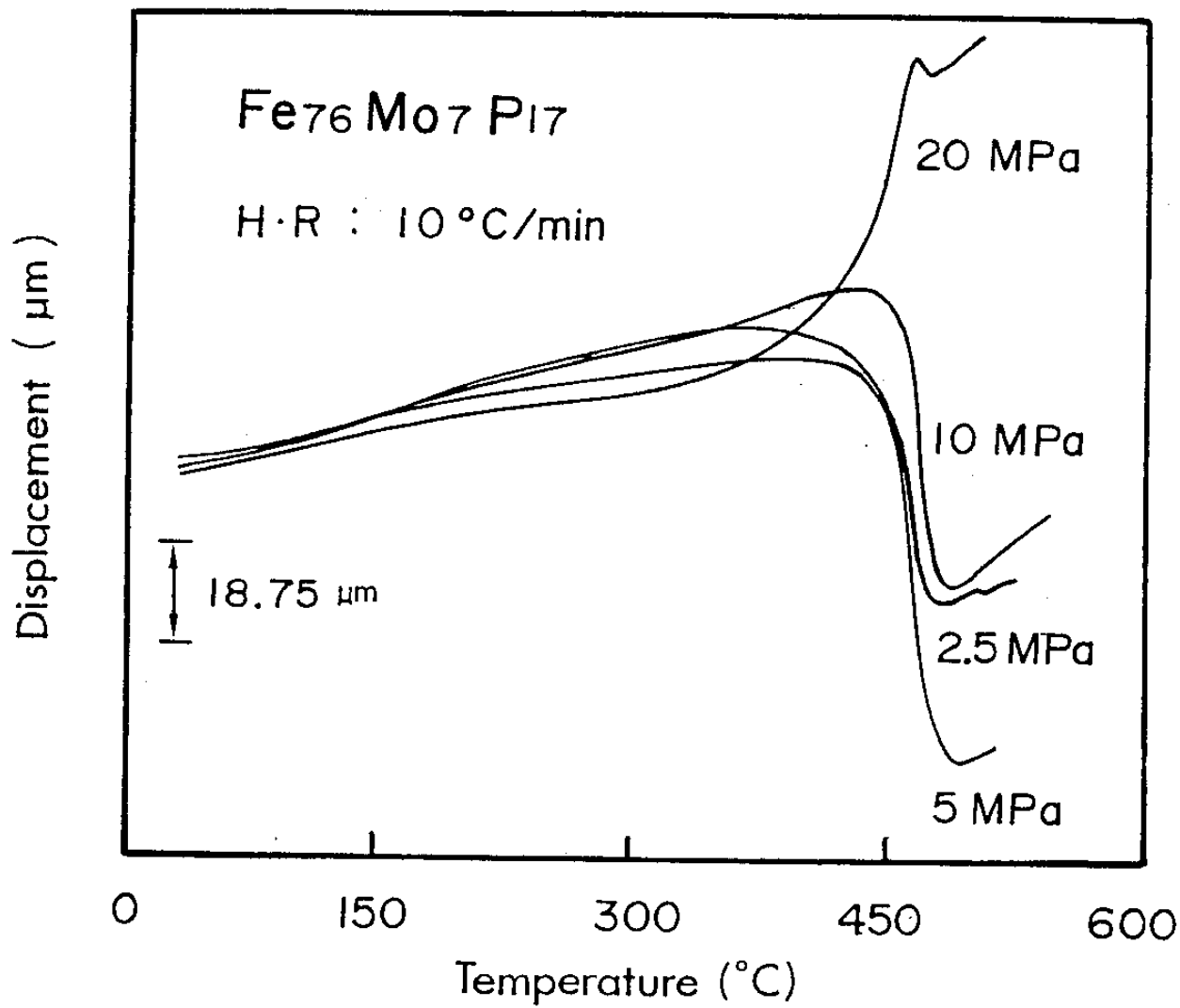


Fig. 4.7 Relationship between displacement and testing temperature for Fe₇₆Mo₇P₁₇ alloy under various stress levels.

원자간의 결합에너지로서 설명이 가능하다. 즉, 처음 열처리하지 않는 시료의 원자간의 결합력이 stress를 증가시켜감으로써 결국 구조완화를 일으키기에 충분한 stress로 될때 원자간의 결합력이 외부장력에 의해 영향을 받아 구조완화가 쉽게 일어나는 것으로 해석된다. 그림 4.8은 $Fe_{76}Mo_7P_{17}$ 합금시료의 정상상태의 점성유동온도의 곡선을 가열속도의 함수로서 나타낸 것으로 자유체적이 사라지기 시작하는 이상유리전이온도 T_g 를 외삽법⁽¹⁶⁾으로 구한 결과, 미리 열처리하지 않은 시료와 300°C에서 3시간 동안 미리 열처리한 시료에서 각각 426°C, 438.2°C로 나타난다. 이것은 미리 열처리한 시료에 공용 cell들의 고정된 숫자에 의한 성장으로 기인해 구조가 이완되어 free volume이 없어지기 때문에 이상유리전이온도가 증가된다고 해석할 수 있다.

제 4 절 결 론

1) X-선 회절실험으로 $Fe_{76}Mo_7P_{17}$ 합금시료에 대해서 400°C, 10시간 이하에서는 비정질상임을 확인하였고 450°C에서 10시간동안 미리 열처리한 시료에서 나타난 결정상을 판정한 결과 $\alpha-Fe$, Fe_2P , Fe_3P , $\alpha-FeMo$ 그리고 $Fe(Austenite)$ 가 석출됨을 확인하였다.

2) DSC 실험으로 미리 열처리한 온도에 따른 활성화에너지를 구해본 결과 250°C까지는 활성화에너지가 증가하였고 그 이후는 감소하여 450°C에서는 급격한 감소가 나타났는데 이것은 250°C 근처에

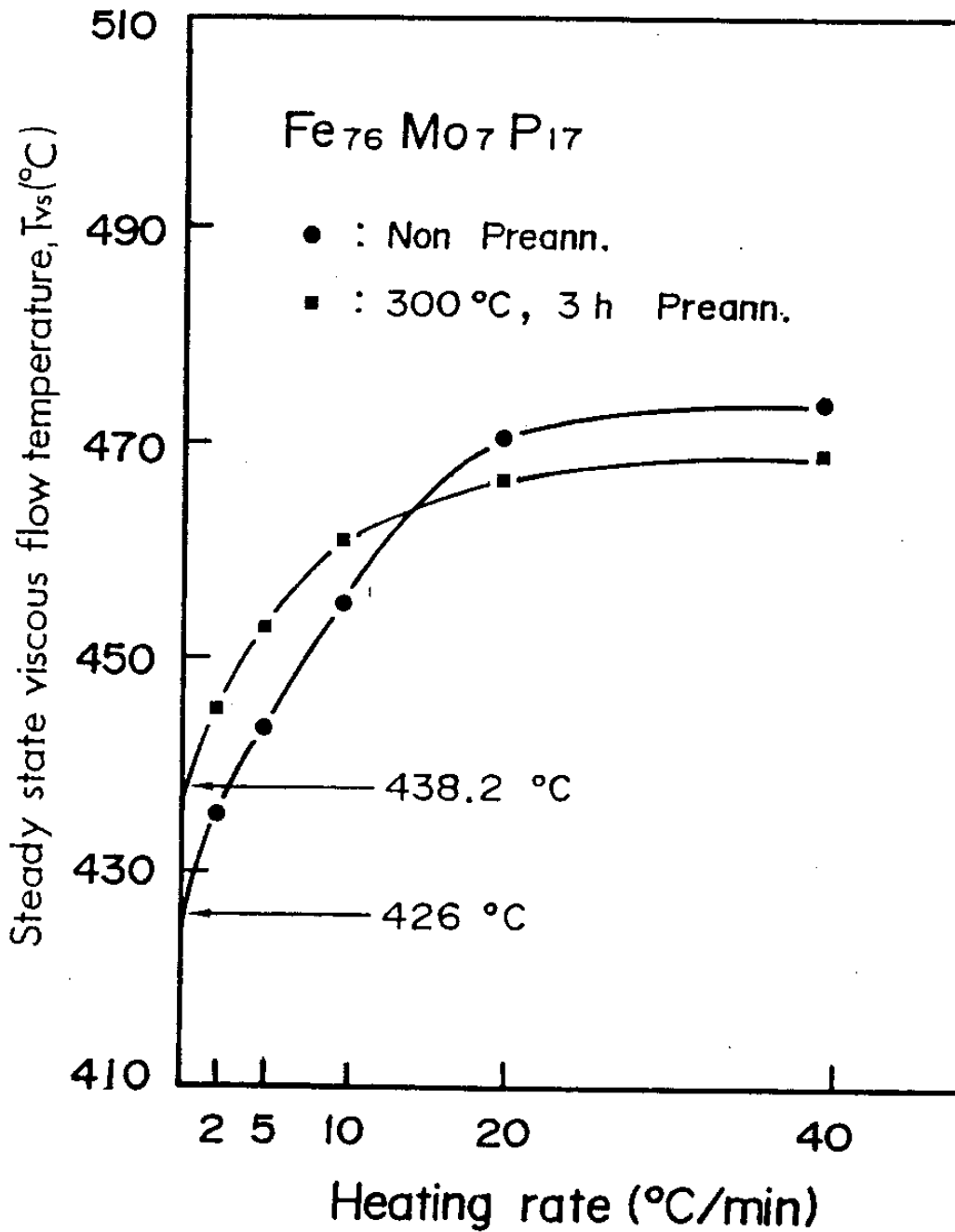


Fig. 4.8 Relationship between heating rate and steady state viscous flow temperature for Fe₇₆Mo₇P₁₇ alloy at a stress level of 5 MPa.

서 미리 생성된 공용들의 성장 때문에 에너지가 많이 필요해서 활성화에너지값이 높아졌다고 해석할 수 있고 450°C에서의 급격한 감소는 구성원자들의 ordering이 쉽게 결정질 상태로 바뀌어져 있어 결정화에 필요한 에너지를 상대적으로 많이 받지 않았기 때문으로 해석된다. 결정화 반응차수를 구해본 결과 결정화 기구는 일정두께의 discs 확산에 의해 조절되는 성장으로 결정화과정이 이루어짐을 알 수 있었다. 열처리하지 않은 경우의 $Fe_{76}Mo_7P_{17}$ 시료에 대한 heating rate에 따른 결정화분율을 조사하였을 때 가열속도가 낮은 것일수록 결정화 시작온도가 빠르게 나타난다는 것을 알았다. 이것은 낮은 가열속도를 갖는 시료가 원자간의 결합력을 끊고 결정화상태로 진행하기 위한 ordering으로 바뀌는데 더 충분한 열량을 안정적으로 공급받기에 결정화온도가 빠르게 진행된다는 것으로 생각된다.

3) TMA 실험으로 미리 열처리한 시료와 열처리하지 않은 시료의 점성과 이상유리전이온도를 알아본 결과 미리 열처리한 시료가 열처리하지 않은 시료보다 점성값이 낮았고, 이상유리전이온도값은 높게 나타났다. 이 현상은 자유체적모형으로 설명될 수 있었다.

참 고 문 헌

- (1) C. Antonine, L. Battezzati, A. Lucci, G. Riontino and G. Ventnrello : Scripta Metall., 12 (1978) 1011
- (2) Wha-Nam Myung, Sun-Joo Yang, H. Kimura and T.

- Masumoto : Mater. Sci. Eng., A133 (1991) 418
- (3) A. Inoue, H.S. Chen, T. Masumoto and S.A. Ajuria : Sci. Rep. RITU, A32 (1985) 116
 - (4) 명화남, 양선주 : 응용물리, 4 (1991) 89
 - (5) J.D. Hanawalt, H.W. Rinn and L.K. Frevel : Ind. Engn. Chem., Anal. Ed., 8 (1936) 244
 - (6) JCPDS cards, 6-696, 16-134, 19-617, 6-561.
 - (7) Wha-Nam Myung, Sun-Joo Yang, H. Kimura and T. Masumoto : Mater. Sci. Eng., 97 (1988) 259
 - (8) 명화남, 양선주, 김현구 : 새물리, 28 (1988) 126
 - (9) K. Aoki, T. Masumoto and C. Suryanaryana : J. Mater. Sci., 21 (1986) 793
 - (10) L. Battezzati, C. Antonione and G. Riontio : J. Non-Cryst. Solids, 89 (1987) 114
 - (11) T. Ozawa : Ploymer, 12 (1971) 150
 - (12) J. Burke : in The Kinetics of Phase Transformations in Metals, Pergamon press, London UK. (1965) p.192
 - (13) K. Masui, S. Maruno and N. Miyoshi : J. Non-Cryst. Solids, 70 (1985) 263
 - (14) F. Spaepen and A.I. Taub : in Amorphous Metallic Alloys, Edited Luborsky, Butterworths press, U.K. (1983) P.231
 - (15) J.J. Wang, D. Bingzhe, P. Dexing, L. Shuling and L. Gusung : Mater. Sci. Eng., 97 (1988) 483.

제 5 장 기계적 합금화에 의한 자성재료 제조 연구

제 1 절 서 언

1970년대까지 고성능 영구 자석으로 각광받던 Sm-Co계 영구 자석이 Co의 전략 자원화에 의해 그 공급이 불안정해지자 각국의 이 분야 연구원들은 그 대체 재료를 찾기 위해 노력하였고 그 일환으로 등장한 것이 R-Fe(R : Rare Earth)계 영구 자석이었다. 한 때 Th-Fe계가 높은 자기적 특성을 나타냄이 보고되기도 하였으나 Sm-Co를 대체하기에는 실용적으로 아직 부족하여 R-Fe계에 대한 연구는 그다지 활발하지 못하였다.

하지만 1984년 일본 스미토모 금속에서 Nd-Fe-B계 영구자석의 우수한 자기적 특성을 발표하고 특허를 취득하게 되자 각국에서는 Sm-Co를 대체하기에는 충분히 가능한 이 계에 대한 연구에 몰두하기 시작하였다. 그 연구는 크게 제조 방법 변화에 따른 특성 개발, 미세조직 및 보자력에 관한 연구, 그리고 합금원소 첨가 등 성분 변화의 영향에 관한 것이다.

Nd와 유사한 희토류 원소인 Pr계도 마찬가지로 우수한 특성을 나타내는데 이들의 우수한 자기적 특성은 경자성체인 금속간 화합물 $R_2Fe_{14}B$ ($R = Nd, Pr$)에 의한 것임이 결정학적인 연구로 밝혀져 있다⁽¹⁾.

이들 영구자석의 제조방법은 다음과 같다. 원료 금속으로 합금을 제조한 후 분쇄 및 성형을 행한 후 소결과 열처리하는 소결 자석, 합금을 그대로 열간 압축하여 공정을 단순화할 수 있는 열간 압축형 자석, 용융한 합금을 급냉하여 리본 형태로 만든 후 분쇄하여 분말로 만드는 급냉형 자석으로 나뉜다. 이중 급냉형 자석은 급냉시 비정질상의 생성과 열처리후 입경의 미세화에 의하여 높은 자기적 특성을 나타낸다.

이 희토류계 영구자석의 문제점은 강한 산화성과 온도에 대한 안정성이 적다는 것, 그리고 고성능 소형기기에 요구되는 정밀한 성형이 쉽지 않다는 것이다. 이러한 이유로 등장한 것이 보통 플라스틱 자석으로 일컬어지는 수지와 자석 분말을 혼합한 수지 결합형 자석(Resin Bonded Magnet)이다. 이는 또한 열적 안정성을 위해 큐리온도의 향상과 높은 보자력을 필요로 한다.

이러한 플라스틱 자석 이외에도 Hot Press, Die Upsetting 등의 원료로 쓰이게 되는 분말 자석의 대량생산이 요구되는 추세에 있다.

분말 자석을 만드는 기존 방법은 급냉(Rapid Quenching)에 의한 것이었지만 대량생산에 있어 경제적으로 많은 문제를 안고 있다. 이러한 이유로 제시된 새로운 제조법이 기계적 합금화법(Mechanical Alloying)과 기계적 분쇄화법(Mechanical Milling)이다. MA법은 순수 금속 분말을 혼합하여 기계적 에너지를 주입함으로써 합금화 및 미세화를 이루는 것으로 Nd계의 경우 13 kOe의 보자력과 12.8 MGoe의 최대 자기 에너지적이 보고되었다⁽²⁾ MA법의 경우

원료가 되는 순수 금속을 만드는 공정이 필요한 대신, 기계적 분쇄화의 경우에는 주조 상태의 합금을 그대로 불 밀링하는 것으로⁽³⁾ 대량생산에 유리하다. Pr계의 경우 이러한 방법으로 자석 분말을 제조할 경우 48시간 밀링과 600°C 1시간 열처리한 Pr₁₅Fe₈₀B₅ 합금에서 17.6 kOe의 높은 보자력을 나타내었음이 보고되었다⁽⁴⁾.

최근 자기적 특성을 향상시키려는 노력은 크게 제조방법의 변화와 합금원소 첨가로 나뉘어진다. 이중 합금원소 첨가는 기존의 생산 라인을 변화시키지 않으면서 특성을 개발시킬 수 있는 방법으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서 Pr-Fe-B계 합금을 주조상태로 불 밀링할 경우 Cu의 첨가가 자기적 특성과 밀링시 생기는 현상에 어떠한 영향을 미치는가에 관해 조사하였다.

제 2 절 문헌조사

1. Extended Milling에 의한 비정질화

비정질상은 보통 급냉법으로 얻어진다. 즉, 용융 합금을 냉각시키는 경우 응고되는 시간이 충분히 짧다면 원자들이 결정을 이루는 자리를 찾아가지 못하고 결정이 아닌 준안정 상태로 머물게 되는 것이다. 이때의 냉각속도는 10⁴–10⁵K/s 정도이며, 이로서 생성되는 비정질상은 장범위 규칙도를 잃었다는 것과 결국 수많은 결함이 생겼음을 의미하는 것이다.

처음 기계적 합금화에 의해 비정질상이 생겨났을때 그 생성 기구에 대해 많은 논쟁이 있었다. Yermakov 등⁽⁵⁾은 기계적 분쇄

화에 의한 Co-Y계의 비정질상 생성에 대해서 발표하면서 이는 고에너지 주입에 따른 국부적인 용융과 이후에 따르는 급속 냉각 현상이라고 주장한 바 크다. 하지만 Schwarz 등^{(6),(7)}은 여기에 강력한 이의를 제시하면서 MA에 의한 비정질상의 생성은 국부적인 용융이 아니라 고상 상호확산 반응(Solid State Interdiffusion Reaction: SSIR)이라고 주장하였다. 왜냐하면 Ni-Ti계나 Ni-Nb계의 경우 MA에 의한 입자간의 충돌시 발생하는 온도 상승은 38K에 불과하여 용점에 훨씬 못미친다. 계산된 바에 의하면 연속적인 불의 충돌 시간은 5ms이며, 이는 발생한 열이 용기 밖으로 빠져나가는데 충분한 시간이므로 온도 상승은 거의 없다는 것이다. 또한 그는 불 밀링시 용기주위를 -40°C 로 유지시킨다 하더라도 비정질상이 생김을 보이면서 그의 주장을 예증하였다. Schultz⁽⁸⁾와 Petzoldt⁽⁹⁾도 Ni-Zr계의 불 밀링시 발생하는 비정질상의 생성은 고상 반응에 의한 것이라고 제시한 바 있다.

MA시 비정질상의 생성기구는 다음과 같다⁽⁶⁾. 그림 5.1에서 보듯이 MA는 1-3-2의 과정보다는 1-2의 직접적인 경로를 거친다. 이는 원자간의 상호확산에 의한 것이며 그 구동력은 불과 입자간 충격시 발생하는 소성변형과 그 결과 생겨나는 과잉의 점결함 및 격자결함이다. 반면 MG(Mechanical Grinding)의 경우는 초기 조건이 순수 금속의 혼합물이 아니라 금속간 화합물이기 때문에 3-2의 경로를 따른다. 이 경우 열역학적인 구동력은 불충격시 발생하는 점결함과 격자결함에 의한 자유에너지의 증가이다. 결국 MA와 MG에 의해 비정질상이 생성되는데 있어 그 기구는 다르지만 이유는

같은 것이다. Schwarz⁽⁶⁾는 MA나 MG 두 경우 모두 동일계에서 완전히 비정질화하는 시간이 같은 것을 보이면서 두 과정의 율속 관계는 기계적으로 생긴 결합 생성이라고 밝힌 바 있다. 하지만 MG의 경우 다음과 같은 열역학적 조건을 만족시켜야 한다. 즉,

$$G_c + \Delta G_d > G_a \dots\dots\dots(4.1)$$

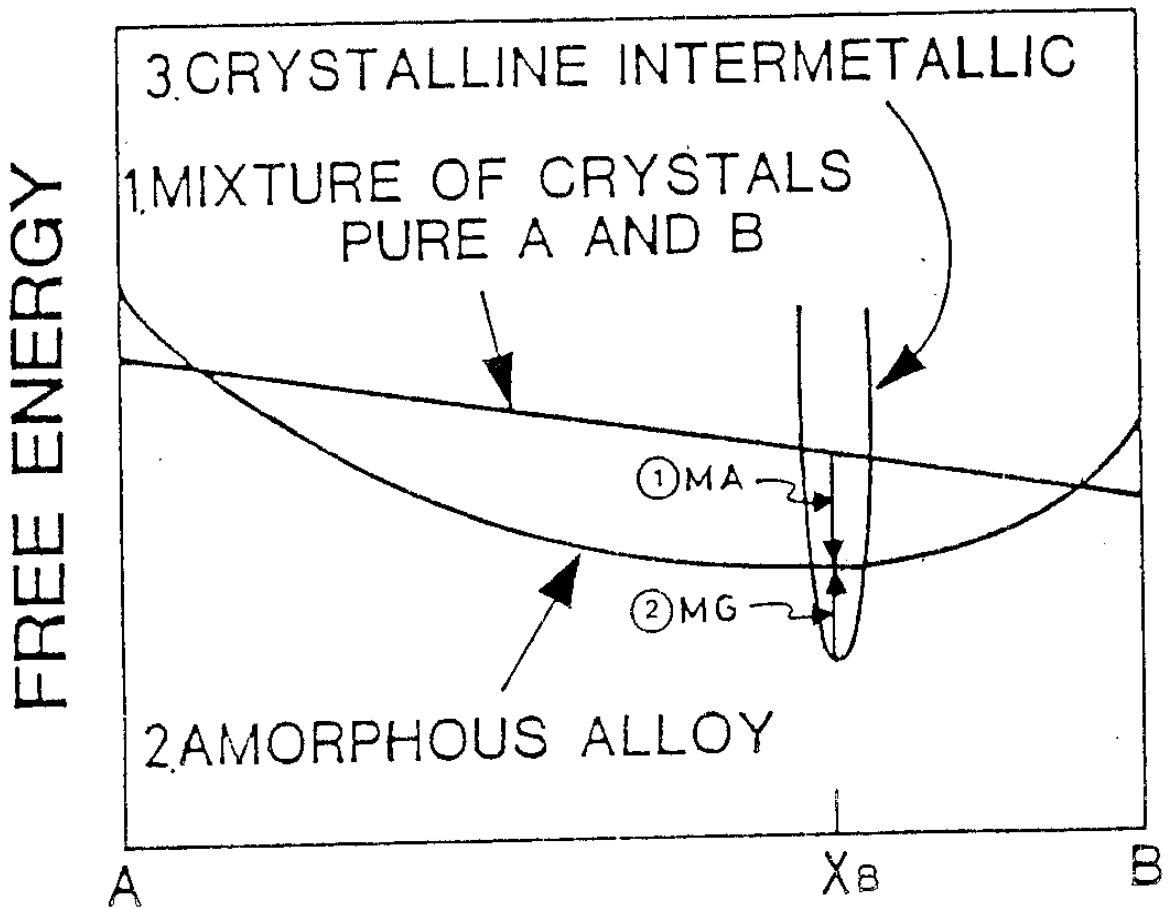


Fig. 5.1 Schematic diagram of Free energy for mechanical alloying and mechanical grinding.

여기서 G_c 는 결정 상태의 자유에너지이며 ΔG_d 는 결합 생성에 의한 자유에너지 증가, 그리고 G_a 는 비정질 상태의 자유에너지이다⁽¹⁰⁾.

이는 또한 좁은 고용도 영역을 갖는 금속간 화합물이 비정질상이 생성되기 쉽다는 것을 의미한다.

2. Cu 첨가가 R-Fe-B(R : Pr, Nd)계 합금에 미치는 영향

합금원소 첨가가 R-Fe-B계 합금에 미치는 영향은 그동안 많은 연구가 진행되어왔다. 그중 Co는 큐리 온도를 높여 열적 안정성을 향상시키려는 목적으로⁽¹¹⁾, Al이나 Dy는 자기적 특성을 향상시키려는 목적으로 연구되었다⁽¹²⁾. Zr도 자주 첨가되는 합금원소이다. H는 자기적 특성 향상보다는 취성을 유도하여 분쇄를 용이하게 하는데 쓰인 원소이다⁽¹³⁾.

Cu의 첨가는 최근에 각광받기 시작한 합금원소로 그 연구는 크게 단상 R-Fe-B계 금속간 화합물에 치환되거나 고용될때 그 화합물의 자기적 특성에 미치는 영향과 R-Fe-B계 합금에 첨가되었을 때 그 미세 조직, 그리고 각종 제조 방법으로 R-Fe-B계 영구 자석을 생산할 경우 그 자기적 특성에 미치는 영향에 관한 것으로 나뉘어진다.

Cu가 화합물 자체에는 그다지 좋은 영향을 미치지 못하는 것으로 보인다. R-Fe-B-Cu(R=Nd, Pr) 화합물에서 Cu는 큐리온도를 약간 상승시키나, 포화 자화량이나 anisotropy field(H_a) 모두를 감소시키는 역할을 한다^{(14)~(16)}. 하지만 R-Fe-B-Cu합금으로 영구자석을 제조할 경우에 자기적 특성을 향상시킬 수 있었다는 많은 보고가 있다. Nd계 급냉 리본의 경우 보자력을 30%나 증가시키며⁽¹⁷⁾, 보자력의 온도 계수도 향상시킬 수 있었다⁽¹⁸⁾. 또한 미세 조직적인

측면에서 결정립 미세화효과⁽¹⁹⁾와 다양한 입계상의 생성으로 자기적 특성이 향상된다는 보고^{(20), (26)}도 있다.

제 3 절 실험 방법

1. 합금 제조

순도 99.9% Pr, Fe의 산화층을 그라인더로 제거하고 일정 크기로 파쇄한 후 순도 99.5%의 B, 그리고 99.9%의 Cu와 함께 척량하였다. 이때 Cu의 함량은 최대 1.0 at%까지로 택하였다. 이 원료 금속을 진공 유도 용해로에서 용해하였는데 내압이 10^{-3} torr 이하가 되었을때 용해를 시작하였으며 거의 용해가 이루어지면 Pr의 손실을 막기 위해 Ar을 주입하였다. 이때 Ar은 순도 99.995% 이상이었으며 내압은 50 torr 정도로 유지하였다. 용해가 완전히 이루어지면 냉각수가 순환하는 곳에 위치한 강철 주형에 부어 응고시켰다.

2. 불 밀링

제조된 합금의 표면 산화층을 제거하고 적당한 크기로 파쇄한 후 Ar분위기 속의 디스크 밀로 분쇄하였다. 이 분쇄된 시료를 18g씩 불밀 용기에 장입한 후 유성형 불밀(FRITSCH, Pulverisette 5)을 사용하여 밀링하였다. 이때 장입은 Ar분위기의 글로브 백(Glove Bag)속에서 행하였다. 사용한 스테인레스 강구와 분말의 무게비는 16:1이었으며 불밀의 테이블 회전수는 180 rpm, 용기의 회

전수는 360 rpm으로 유지하였다. 밀링이 끝나면 용기와 불에 묻어 있는 분말을 떼어내기 위하여 Ar분위기의 글로브 박스에서 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene)을 장입한 후 테이블 회전수 240 rpm, 용기 회전수 480 rpm으로 10분 정도 회전시키었다.

3. 자장중 압축 성형

분말의 특성 측정을 용이하게 하기 위하여 자장중 압축 성형을 행하였다. 이때 미세화된 분말을 트리클로로에틸렌이 포함된 슬러리 상태로 금형에 넣고 전자석을 이용하여 10 kOe의 자장을 가한 후 1.5 ton/cm²(열 분석용은 3.0 ton/cm²)의 압력으로 가압 성형하였다. 이때 자장을 가하는 이유는 분말이 금형 밖으로 빠져나오는 것을 방지하기 위함이다. 가압이 끝난 후 금형에서 성형체를 빼낼때 성형체가 부서지는 것을 막기 위해 탈자 후 빼내었다. 이때 탈자를 위해 걸어주는 자장은 착자시 자장의 약 십분의 일 정도이다.

4. 열처리

열처리에 사용한 노는 발열체로 칸탈을, 튜브로는 인코넬(Inconel 601)을 사용하여 제작한 것이며 양 끝은 동관을 감아 냉각수가 순환되게 하였다. 온도 조절은 Micristar(Research사, Model No. 828D)를 사용하여 노내의 온도를 오차 1-2°C로 유지하였다. 또한 노내의 온도 균일 영역을 찾기 위해 thermocouple을 이용한 예비실험을 행하였다. 온도 균일 영역은 6cm 정도이었으며 양끝의

온도 차는 2°C 정도였다. 성형된 시편을 담은 보트는 스테인레스 판으로 제작하였으며 각 시편의 분리를 위한 칸막이로는 폴리브덴 판을 사용하였다. 이 보트에 시편을 적재한 후 노의 온도 균일 영역까지 위치시키고 열처리후 시편을 냉각수 부위로 옮기기 위해 노의 입구와 연결시키었다. 이후 로타리 펌프와 유확산 펌프를 이용하여 진공을 10^{-4} torr까지 뽑은 후 승온하였다. 열처리가 끝난 후 시편을 냉각수 위치까지 꺼내고 이때 공기와의 접촉에 의한 산화를 막기 위해 고순도 Ar을 냉각이 끝날때까지 불어넣었다.

5. 자기적 특성 측정 및 합금의 조직 분석

자기적 특성의 측정은 시편을 전자석형 자화기(Toei사, Model No. TEM-WV81C-234)에 25 kOe 정도로 착자시킨 후 탈자시키면서 $4\pi I-H$ 자기이력 곡선을 그리는 방법을 택하였다. 이때 기록은 직류자화특성기록장치(Recording Type Intergrating DC Fluxmeter, Toei사 Model No. TRF-5)를 사용하였다. 정확한 자기이력 곡선을 그리기 위해서는 시편의 양끝이 전자석의 극과 밀착되어야 하는데 이 경우 자장의 불균일로 인하여 시편이 부서질 위험이 있으므로 시편 표면에 순간 접착제인 Aron Alpha를 발라 경화시키었다.

주조된 잉고트 상태의 합금의 조직 및 성분분석은 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscope)과 EPMA(Electron Probe Micro Analysis)를 사용하여 행하였다.

6. X-선 회절 분석 및 열분석

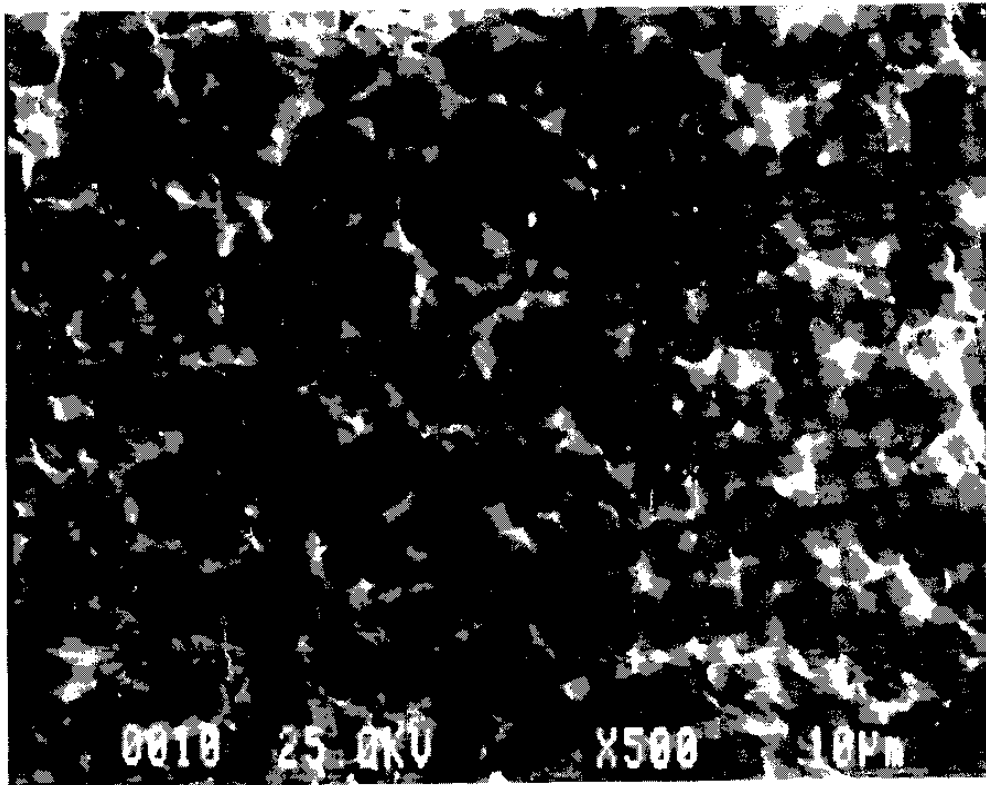
밀링된 분말과 열처리된 분말의 상분석을 위한 x-선 회절 시험으로는 x-ray Diffractometer(Rigaku, RU-200B)를 사용하였으며 실험조건은 Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation, scanning speed $4^\circ/\text{min}$ 로써 $2\theta=0-90^\circ$ 까지 조사하였다.

분말의 승온시 발생하는 결정화 열량과 결정화 개시 온도, 그리고 큐리 온도를 측정하기 위하여 시차주사열분석기(Differential Scanning Calorimetry : DSC, Rigaku Thermoflex DSC 8230)를 사용하였다. 이때 주사 열분석은 상온부터 700°C 까지 $20\text{K}/\text{min}$ 의 승온 속도로 고순도 아르곤 분위기에서 행하여졌으며 시료는 성형 압축된 20mg의 밀링 시간이 다른 분말과 잉고트 상태의 합금이였다. 표준 시료는 알루미나를 사용하였으며 시료를 담는 포트는 quartz를 사용하였다. 결정화 열량은 발열 피크의 밑부분에 접선을 그린 후 그 면적으로부터 환산하여 구하였으며 결정화 개시 온도는 그 접선과 발열 피크와의 접점으로 통일하였다.

제 4 절 실험 결과 및 고찰

1. 구조 상태의 미세 조직

그림 5.2는 잉고트 상태의 $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_5\text{Cu}_1$ 의 미세조직으로 주사 전자 현미경으로 관찰된 image와 EPMA(Electron Probe Micro Analysis)에 의한 성분 분석을 함께 나타낸 것이다. B는 EPMA로 검출될 수 없기 때문에 Pr, Fe, Cu외 나머지라고 생각하였다. 그림에



	White	Gray	Black
Pr	78.87	24.97	0.68
Fe	2.55	72.59	99.32
B	3.80	2.12	
Cu	14.78	0.32	

Fig. 5.2 SEM image and EPMA analysis of $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_5\text{Cu}_1$ alloy.

서 보듯이 주조 조직은 흰색 부분과 회색 부분 그리고 흑색 부분으로 나뉘어진다. 각 부분은 성분 분석이 나타내듯이 각각 Pr-Cu-rich상, 경자성상인 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 금속간 화합물, 그리고 $\alpha\text{-Fe}$ 임을 알 수 있다. 기지상 안에 $\alpha\text{-Fe}$ 가 석출하여 있는데 이는 자기 이방성 상수가 낮은($K=4.8 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$) 연자성상이므로 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($K_1=5.5 \times 10^7 \text{erg/cm}^3$) 주위에 있을 경우 역자장을 가할시 역자구의 핵생성을 촉진시켜 보자력을 떨어뜨리는 데 기여한다. Pr-Cu-rich상은 비자성상이다. 그러므로 이 상이 입계에 골고루 분포하면 각 결정립은 고립되어 독립적으로 존재하게 된다. 이는 반자계를 걸었을 경우 각 결정립이 인접한 결정립의 Exchange Force로 인하여 받는 영향을 감소시킬 수 있음을 의미하는 것이다. 결국 자벽의 이동을 저지함과 동시에 역자구의 성장을 막을 수 있을 가능성이 커지는 것이다. 하지만 조직 사진에서 보듯이 Pr-Cu-rich상은 입계에 골고루 분포하여 있지않고 불균일하게 자리잡고 있다. 따라서 주조 상태의 합금이 나타내는 보자력은 그다지 좋지 못하다.

본합금의 주조 조직은 전체적으로는 Cu를 첨가하지 않았을 때와 비슷하지만 주목할만한 사실은 Cu가 거의 모두 Pr-rich상안에 들어가 있다는 사실이다.

그림 5.3은 이 합금의 시차 주사 열분석 (DSC)결과이다. 295°C 에서 나타나는 첫번째 변곡점은 기지상인 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 큐리 온도를 나타내는 것이며 두번째로 456°C 에서 시작하여 476°C 에서 끝나는 흡열 반응은 Pr-Cu-rich상의 액상 변태에 의한 것이다. 보통 Pr-rich상의 용점이 약 700°C 인 것에 비하여 상당히 많이 떨어졌음

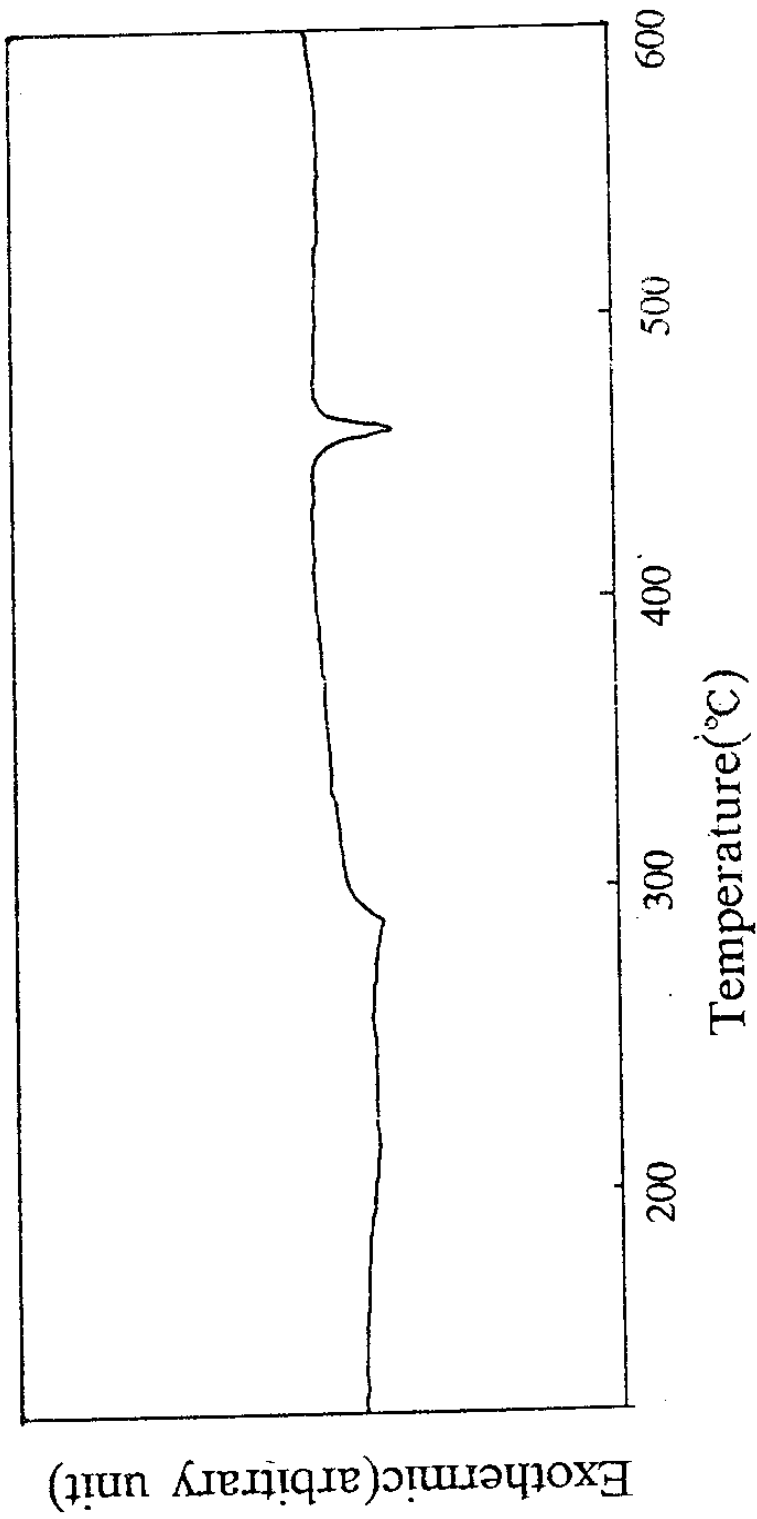


Fig. 5.3 DSC analysis of $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_5\text{Cu}_1$ alloy.

을 알 수 있다. 이러한 이유로 열간 압축형 자석에서 열간 가공성이 좋아졌다는 보고도 있다⁽²²⁾. 이러한 관점에서 Cu와 비슷한 결과를 나타내는 합금원소는 Ga과 Ag이다. 이들 모두 Pr-rich상의 용점을 떨어뜨리는 역할을 한다. 소결자석과 열간 압축형 이방성 자석에서는 이들 원소의 첨가로 인하여 열처리후 입계상인 Pr-rich상이 입계에 균일하게 분포하고 입계 결합 제거로 인한 역자구 핵생성자리를 감소시킴과 동시에 입계 미세화 효과로 자기적 특성이 향상되었다^{(23), (24)}. R-rich상의 균일 분포는 열처리의 변화에 의해서도 이루어진 바 있다⁽²⁵⁾.

2. 불 밀링이 Pr-Fe-B계 합금에 미치는 영향

금속간 화합물에 불밀링에 의한 고에너지를 주입하면 각 입자는 충상을 이루면서 냉점을 하게되고, 오랜 시간 에너지를 주입하게되면 충상은 심한 소성 변형을 받게되며 수많은 결함이 생겨 자유 에너지의 증가에 따라 비정질상이 생성될 가능성이 커지게 된다. 그림 5.4의 (a)는 12시간 밀링한 as-ground 상태의 x-선 회절 피크를 나타낸 것이다. α -Fe의 피크만 나타날뿐 기지상인 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 피크는 거의 나타나지 않고 있다. 이는 기지상인 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 가 비정질화 되었음을 의미하는 것이다. 순수 Fe는 100시간 이상 밀링하여도 비정질화되지 않는다⁽²⁶⁾.

그림 5.5는 밀링 시간에 따른 분말의 DSC분석을 나타낸 것이다. 이는 Cu 1 at.%첨가한 합금 분말로 대략 560°C 에서 시작하여 약 $630\sim 640^\circ\text{C}$ 에서 끝나는 발열 피크를 보이고 있다. 이는 결정화

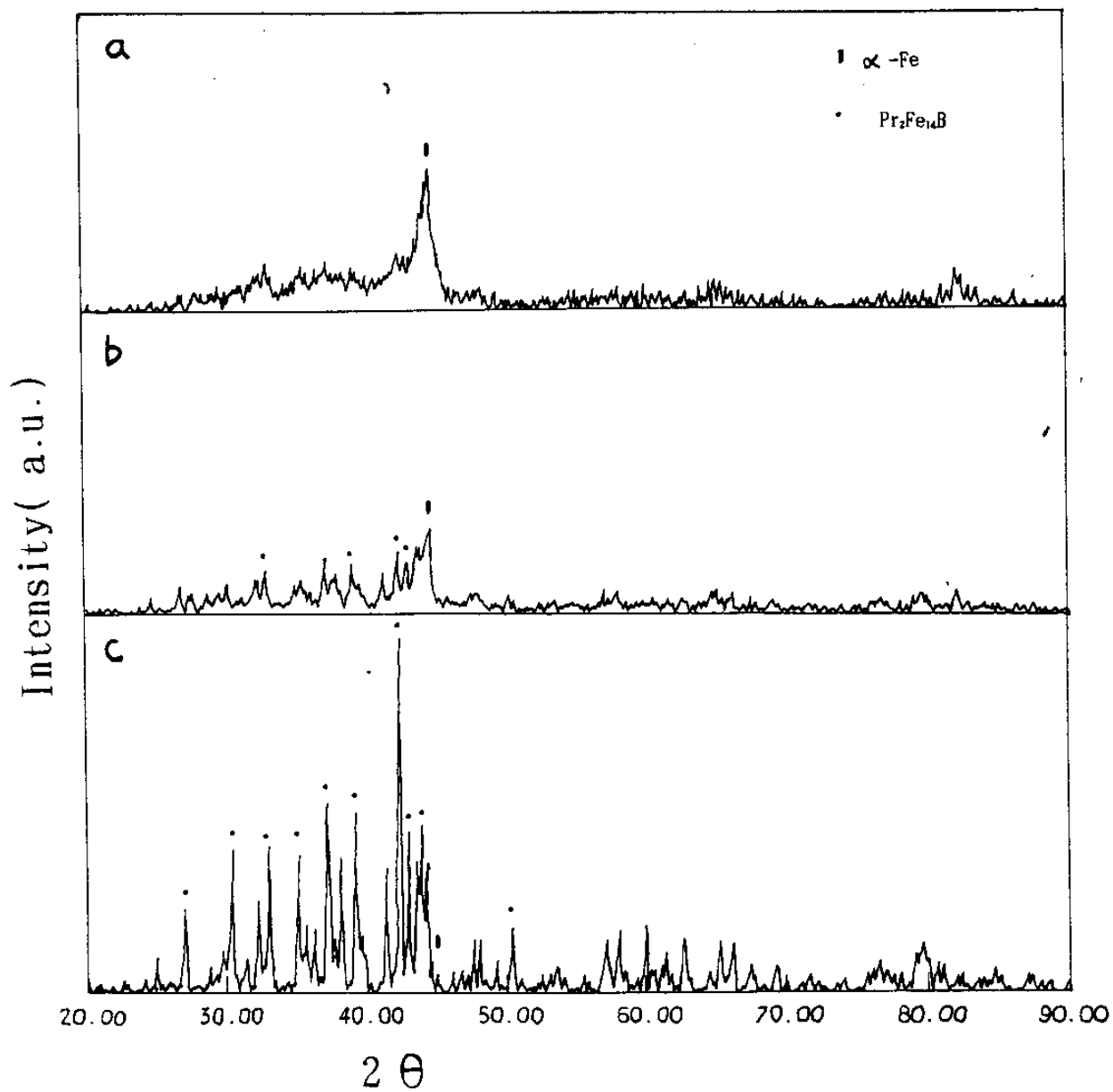


Fig. 5.4 X-ray diffraction analysis of 12 hr. milled $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_5\text{Cu}_1$ powder, (a : As-Milled, b : 500°C , 30 min c : 600°C , 1hr. heat treatment)

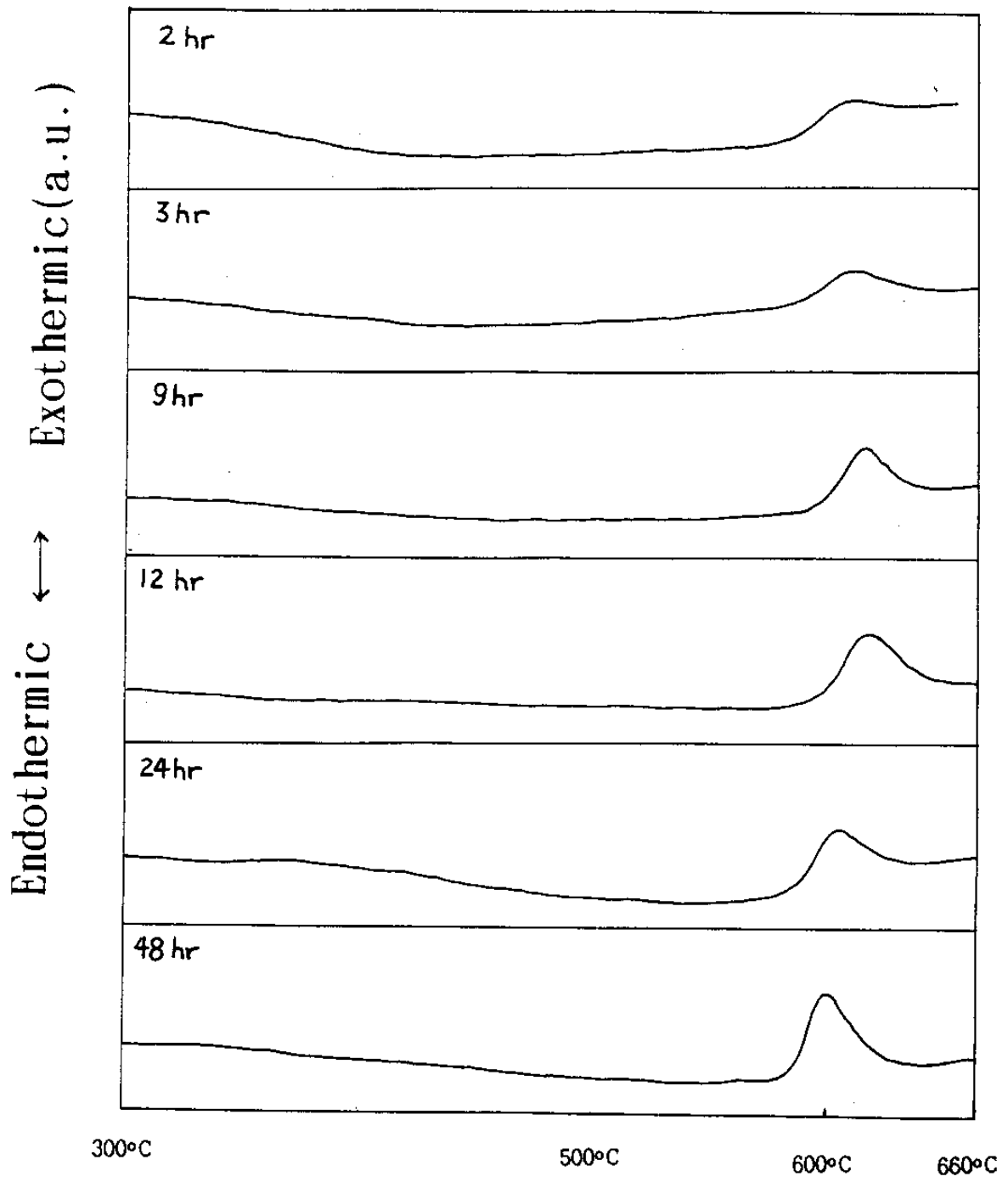


Fig. 5.5 DSC analysis of $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_5\text{Cu}_1$ powder at various milling time.

발열 반응에 해당하는 것이다. Pr-Fe-B계 비정질 리본의 경우 550°C 이후에서 결정화가 시작되어 그 이상의 온도에서 열처리할 경우 보자력이 급상승하는데⁽²⁷⁾ 이는 본 실험의 결과와 일치하는 것이다. 그림 5.4의 (b),(c)는 각각 500°C와 600°C에서 열처리한 분말의 x-선 회절피크를 나타내는데 (b)에서는 약한 강도를 보인 기지상 Pr₂Fe₁₄B의 회절 피크가 (c)에서 갑자기 커지는 이유는 500°C와 600°C사이에서 결정화가 일어났음을 의미하는 것이다. 또한 연자성상인 α-Fe는 열처리 온도가 높아짐에 따라 그 피크가 현저히 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 α-Fe가 기지상으로 고용되는 것을 의미한다. 그림 5.5를 보면 밀링 시간에 따라 결정화 발열피크가 커짐을 알 수 있는데 이때의 발열량을 정량적으로 도시한 것이 그림 5.6이다. 이 결과로 보아 비정질화는 12시간 밀링까지 급상승하다가 그 발열량이 포화되는 것을 알 수 있다. Pr-Fe-B계 금속간 화합물의 경우 밀링 시간에 따른 as-ground상태의 보자력이 3시간에서 최대값을 나타낸 후 급격히 감소하여 12시간 이후는 모두 1kOe 이하의 보자력을 나타내는데⁽⁴⁾ 이는 또한 본 실험의 결과와 일치한다. 3시간에서 최대 보자력 3.2kOe를 나타낸 이유는 입자 미세화에 의한 보자력 상승과 비정질화에 의한 보자력 감소효과가 중첩되었기 때문이라고 사료된다. 밀링 시간이 12시간에 이르면 보자력이 급격히 감소하여 더이상 밀링을 할 경우 큰 보자력의 감소가 나타나지 않는 이유는 비정질화가 포화되었음을 의미하는 것이다. 본 실험의 경우도 12시간 밀링한 as-ground 상태 분말의 보자력은 Cu 0 at.%와 1.0at.% 조성에서 각각 1.2와 1.3kOe의 보자력만을 나타내었다.

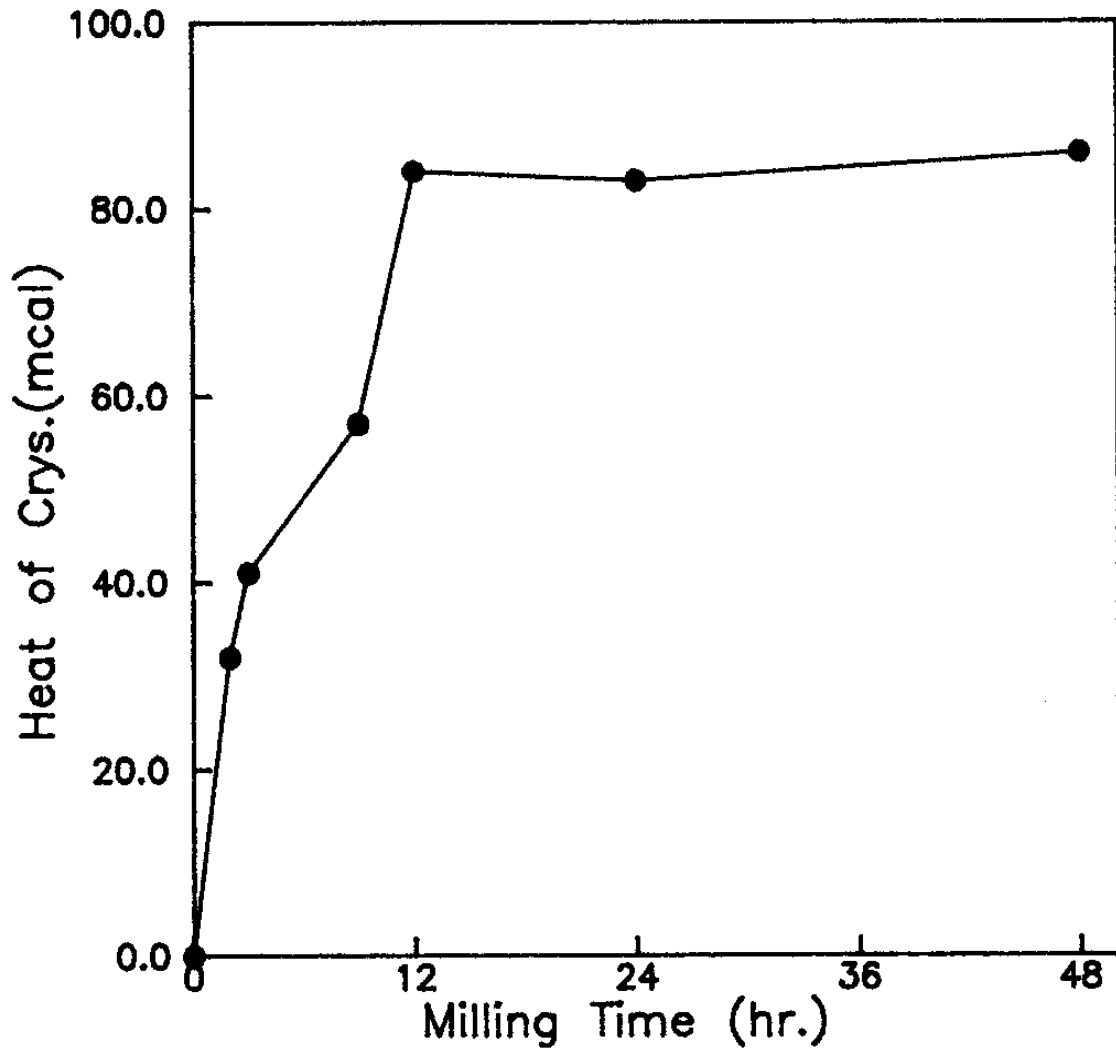


Fig. 5.6 Heat of crystallization of $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_5\text{Cu}_1$ powder at various milling time.

3. Cu가 비정질화와 열처리후 자기적 특성에 미치는 영향

그림 5.7은 12시간 밀링한 Pr-Fe-B 금속간 화합물의 결정화 개시 온도 T_x 를 Cu함량의 함수로 도시한 것이다. Cu가 첨가되지 않을 경우 T_x 는 610°C 인 반면 Cu함량을 1.0at.%까지 증가시키면 T_x 가 556°C 까지 거의 직선적으로 감소함을 알 수 있다.

그림 5.8은 결정화 발열량을 Cu 함량의 함수로 도시한 것이

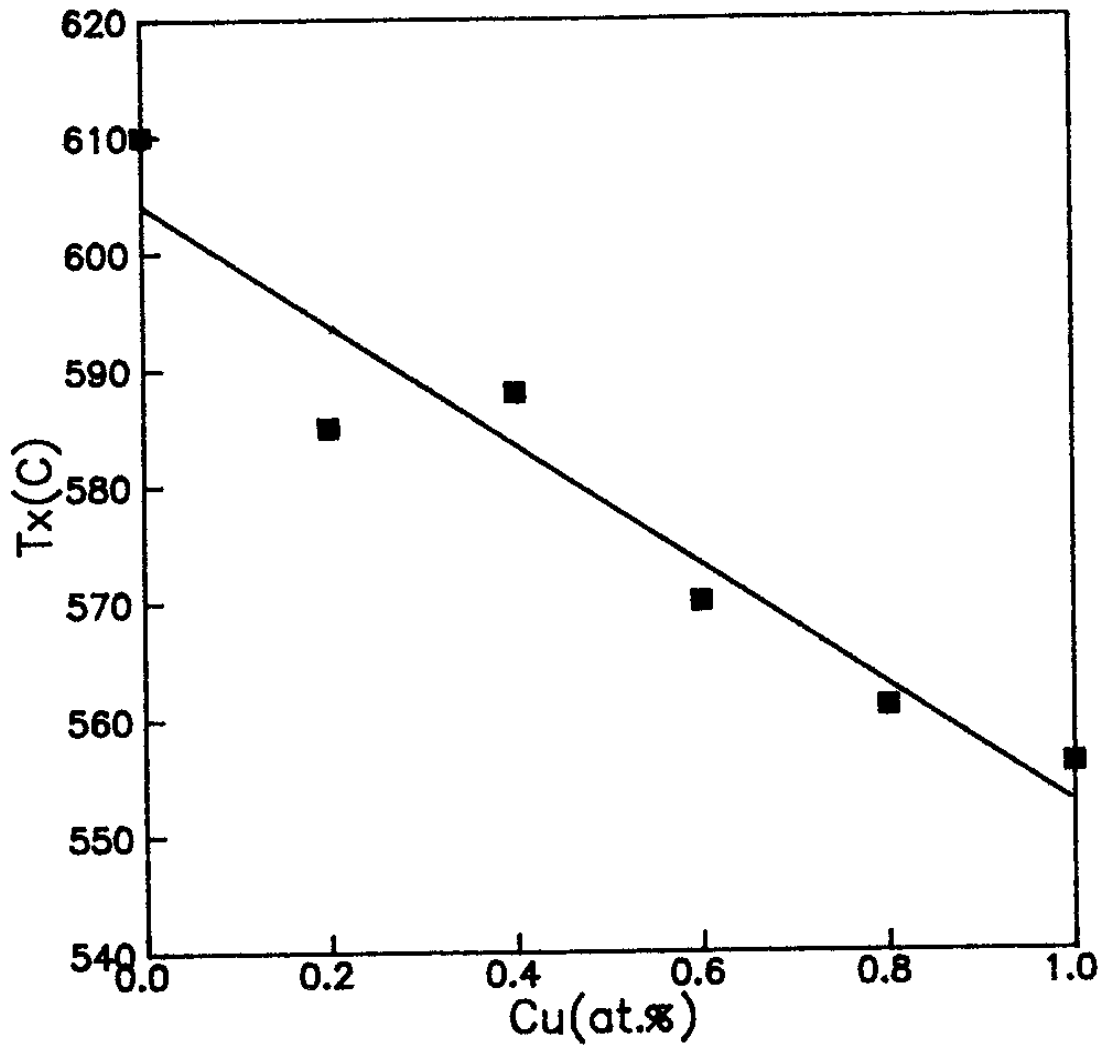


Fig. 5.7 Crystallization starting temperature at various Cu contents.

다. Cu함량이 증가할수록 발열량이 증가함을 알 수 있다. 전술한 바와 같이 밀링시 비정질화가 이루어지는 기구는 소성 변형에 따른 결합 증가와 이에 동반하는 상호확산과정(Interdiffusion Process)이다. 이러한 고상 반응이 활발히 일어나기 위해서는 입자 사이에 이종 입자가 끼어있으면 안된다. 하지만 주조 조직에서 나타낸 바와 같이 기지상외에도 상당수의 Pr-rich상이 존재하고 있다. 이들은 기지상의 층상사이에 끼어들고 이들 또한 그 사이에서 층상으로

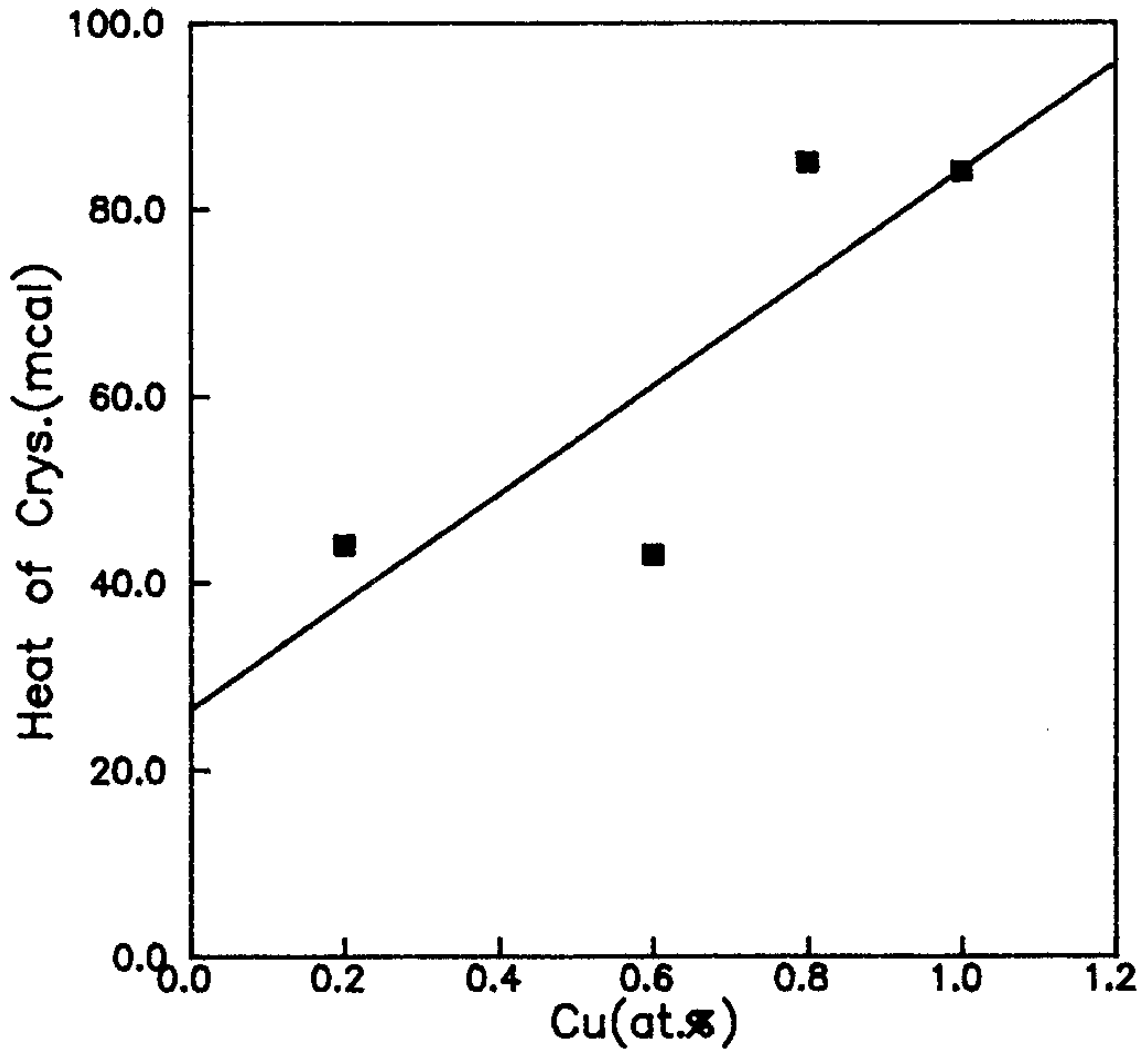


Fig. 5.8 Heat of crystallization at various Cu contents.

존재하면서 기지상과 함께 소성 변형을 받을 것이다. 이 경우 Pr-rich상에 존재하는 Cu가 그 이유는 확실히 밝혀지지 않았지만 비정질화를 촉진하는 것으로 보여진다. 또한 비정질상이 많이 생기면 열처리에 의해 완전히 결정화하였을 경우 결정립 미세화 효과를 얻을 수 있다. 이를 효과적으로 이용한 예는 Melt Spun에 의한 비정질화이다. 이러한 방법으로 얻은 Pr-Fe-B계 리본은 800°C에서 열처리하더라도 100nm 정도의 미세한 결정립크기를 유지할수 있었다⁽²⁷⁾.

이 경우 자기 강화 기구는 자벽이동저지(Wall Pinning)에 의한 것이므로 결정립이 미세할수록 보자력은 증가한다.

그림 5.9는 500°C에서 30분간 열처리하였을 경우 Cu함량에 따른 보자력을 나타낸 것이다. Cu의 함량에 따라 보자력이 거의 직선적으로 감소함을 보이고 있다. 이는 비정질상이 Cu양이 많을수록 증가하기 때문이라고 사료된다. 하지만 그림 5.10과 그림 5.11에서 보는 바와 같이 600°C와 700°C에서 열처리할 경우는 Cu양에 따라

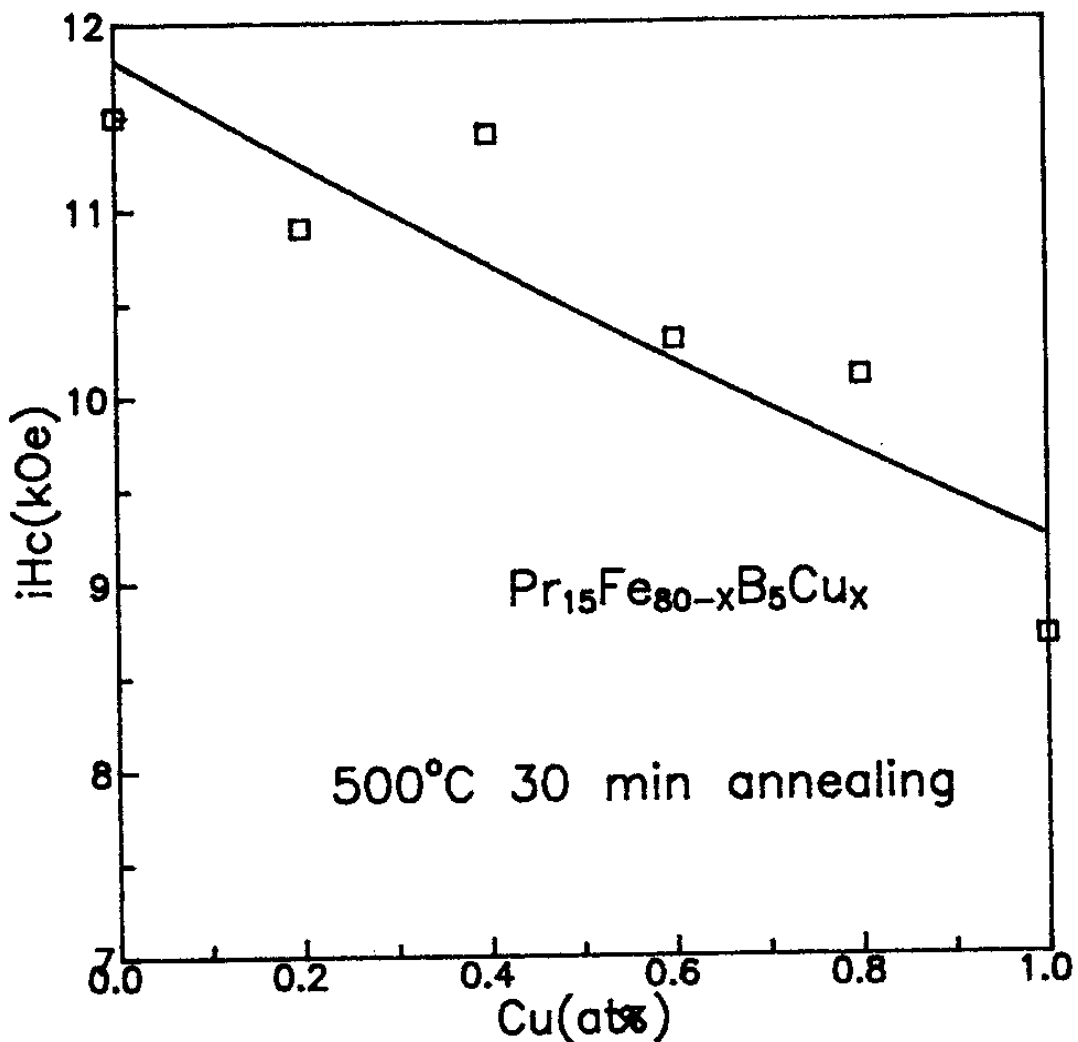


Fig. 5.9 Intrinsic coercivity at various Cu contents. (500°C, 30min heat treatment)

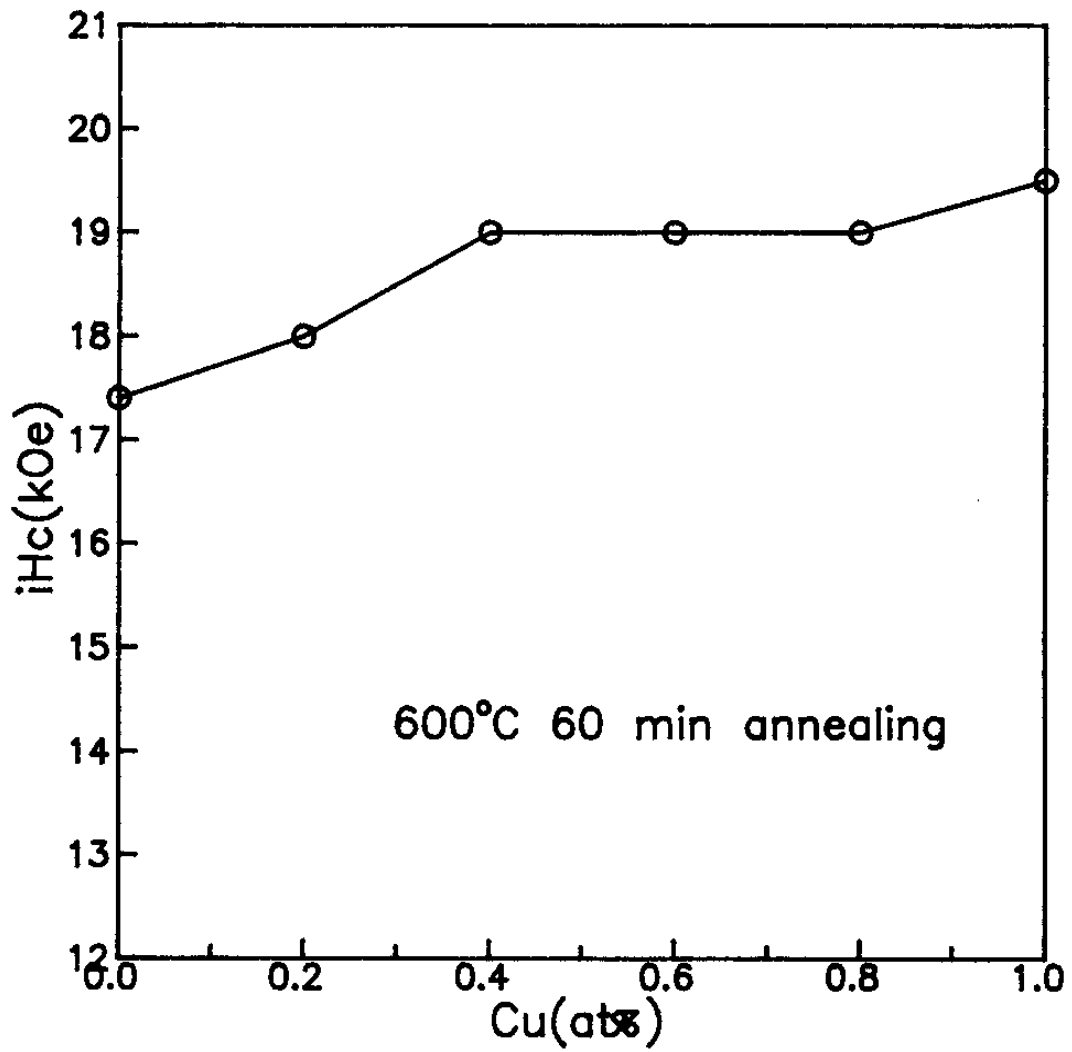


Fig. 5.10 Intrinsic coercivity at various Cu contents.
(600°C, 60min heat treatment)

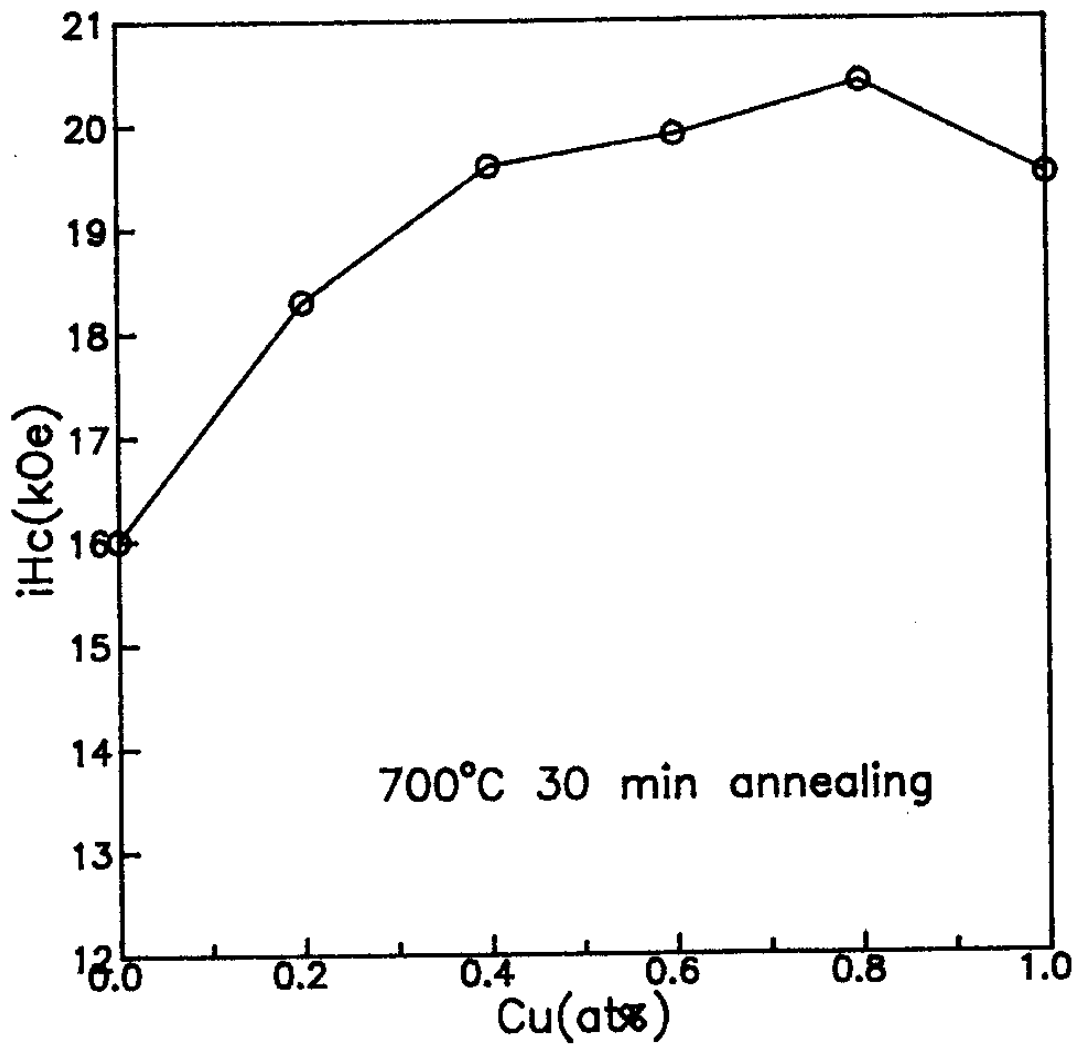


Fig. 5.11 Intrinsic coercivity at various Cu contents.
(700°C, 30min heat treatment)

보자력이 증가함을 알 수 있는데 이는 비정질상이 결정화함에 따른 결정립 미세화 효과인 것으로 생각된다.

밀링한 분말이 열처리후 최고의보자력을 나타내는 최적 열처리 시간은 다음과 같이 생각할 수 있다. 결합이나 잔류 응력이 감소할수록보자력은 증가한다. 왜냐하면 역자구의 핵생성은 큰 demagnetizing field를 가지는 입계 표면의 불균일한 곳이나 국부적으로 이방성 상수가 작은 물리적 결합에서 가장 잘 일어나기 때문이다⁽²⁶⁾. 반면에 결정립 성장이 일어나면 자벽의 이동은 용이해지고보자력은 감소하게 된다. 열처리 시간이 증가하면 이러한 두가지 효과가 모두 영향을 미치게 된다. 결국 이 두가지 효과의 중첩가운데서 가장 높은보자력을 나타내는 열처리 시간이 최적조건이 된다. Schultz등은 Nd-Fe-B계의 경우 최적 열처리 시간이 600°C에서 1시간, 700°C에서 10분임을 밝히고 있다.

그림 5.12와 5.13은 600°C와 700°C의 경우 열처리 시간에 따른보자력을 나타낸 것이다. Cu가 소량 첨가되거나 첨가되지 않았을 경우는 Schultz의 결과와 일치하나 Cu가 1.0at% 첨가된 것은 열처리 시간이 증가해도보자력이 여전히 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 비정질상이 결정화되며 생겨나는 결정립 미세화로 결정립 성장에 의한보자력 감소가 둔화되어보자력 감소 효과와보자력 증가 효과가 중첩될 경우 최적 열처리 시간이 이동하는 것으로 생각된다.

그림 5.14는 열처리 온도의 변화에 따른보자력의 변화를 나타낸 것이다. 우선 500°C에서의 낮은보자력이 600°C에서 급격히

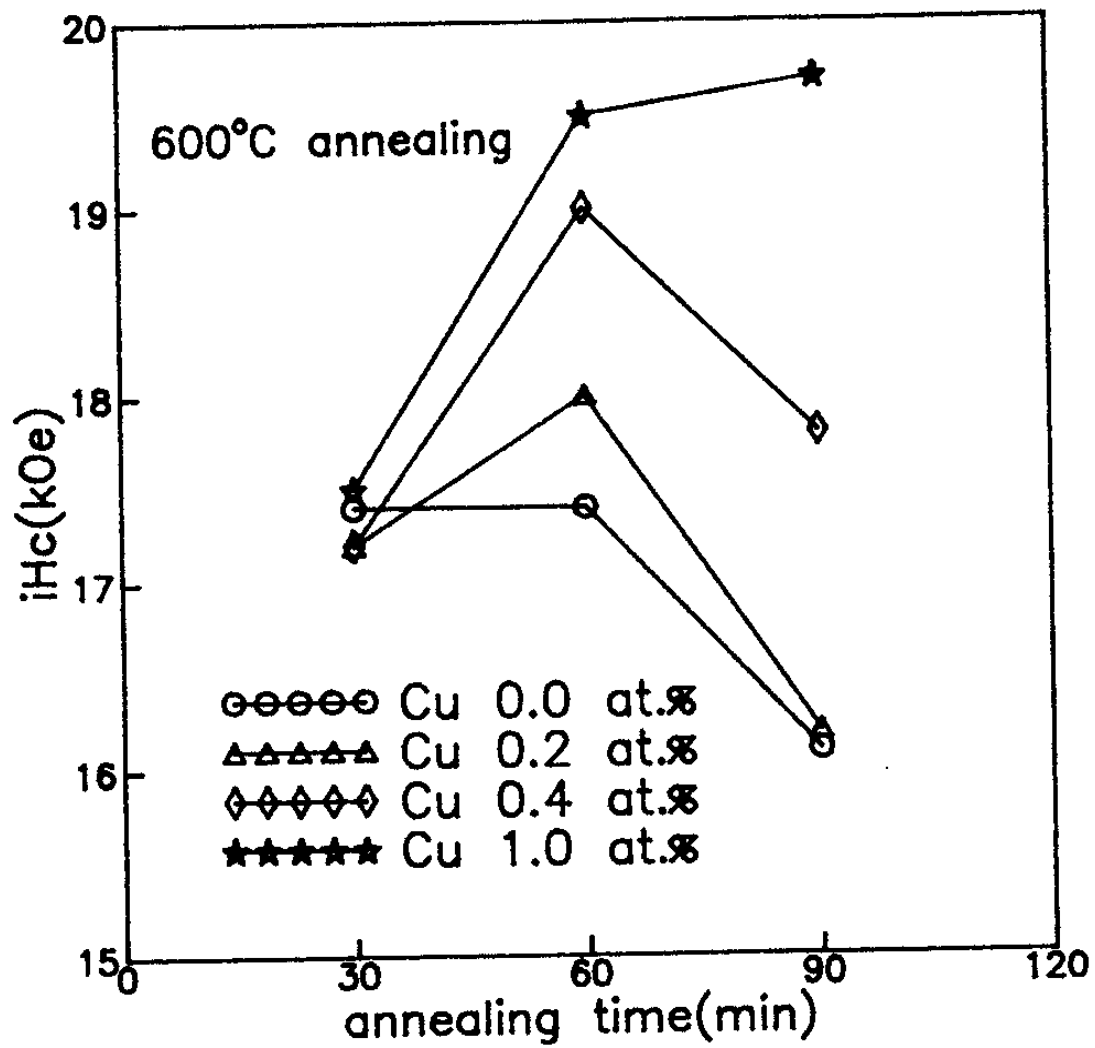


Fig. 5.12 Intrinsic coercivity at various annealing time.
(600°C heat treatment)

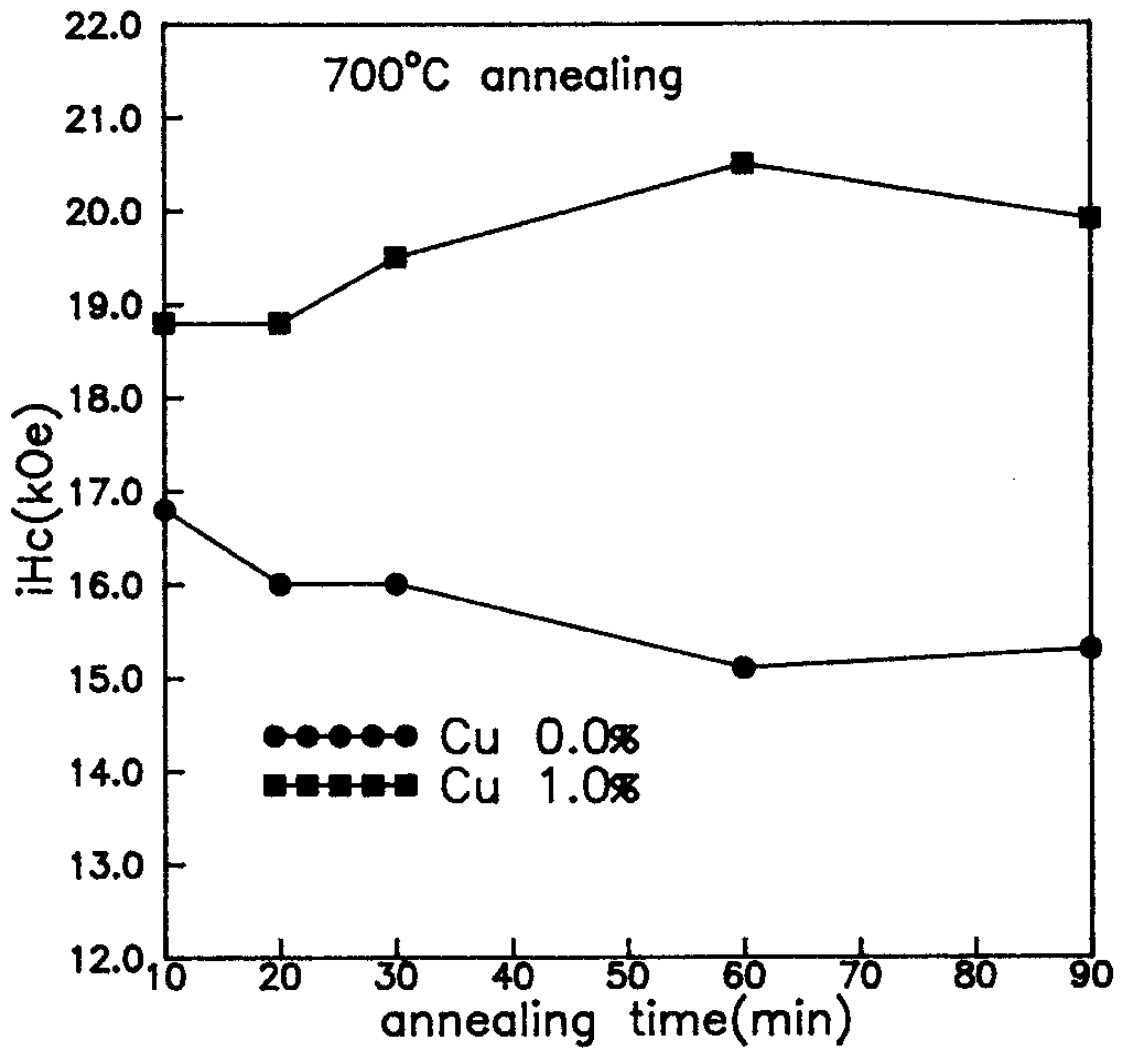


Fig. 5.13 Intrinsic coercivity at various annealing time (700°C heat treatment)

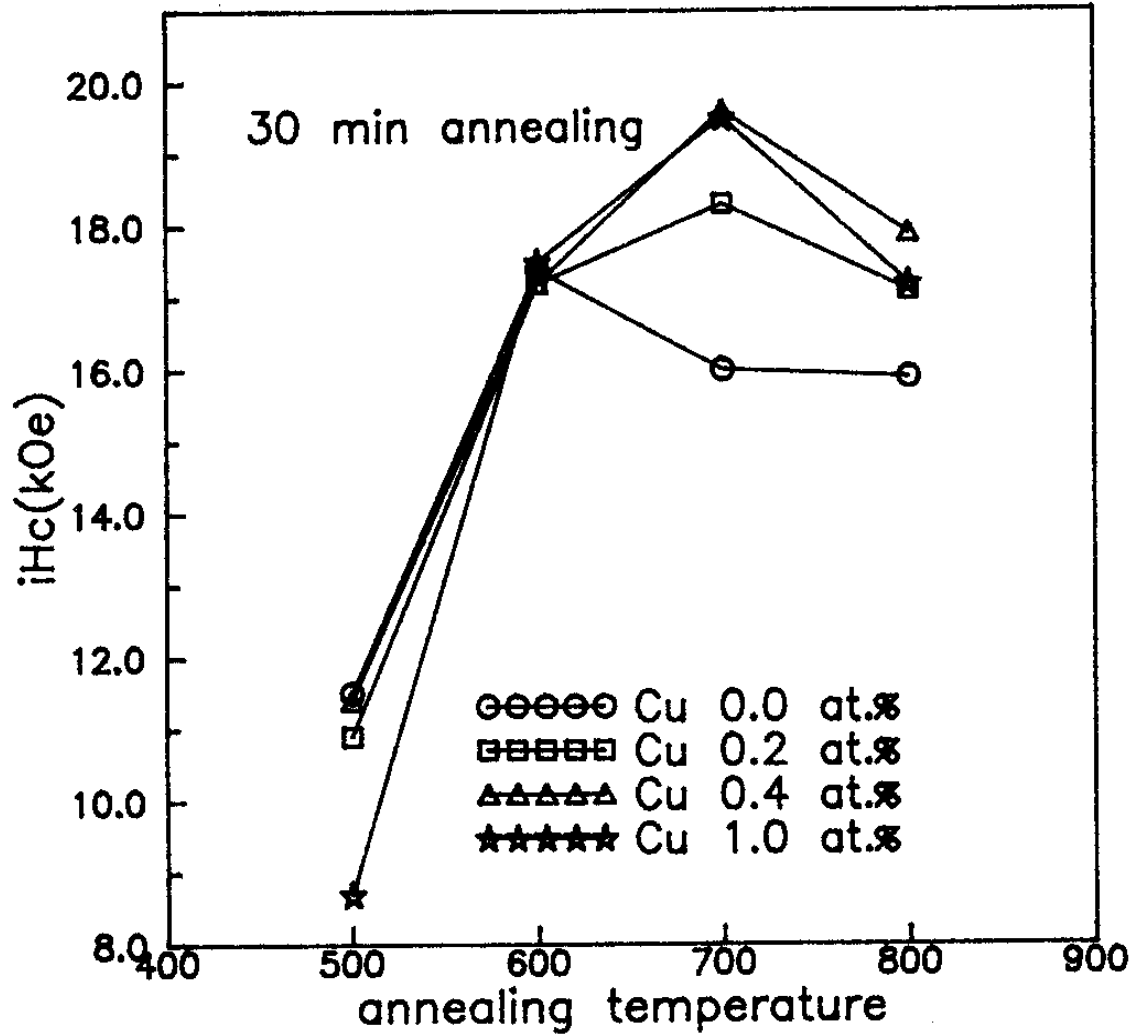


Fig. 5.14 Intrinsic coercivity at various annealing temperature (30min heat treatment)

증가함을 알 수 있다. 이는 이전의 x-선 회절 분석 결과와 DSC 결과에서 알 수 있듯이 α -Fe의 고용과 비정질상의 결정화 및 잔류응력과 결함의 제거에 기인한 것이다. 700°C에서는 보자력의 증가폭이 Cu가 많이 들어갈수록 커지는데 이는 비정질의 결정화 및 미세화되는 양이 많기 때문이라고 생각된다. 800°C에서 열처리할 경우는 보자력이 모두 감소하는데 이는 결정립 성장에 의한 것이

다. 또한 여기서는 약간의 소결현상이 생긴 것으로 생각되는데 사실 800°C에서 열처리한 시편은 다른것에 비해 그 강도가 높았다.

그림 5.15는 Cu함량에 따른 잔류 자속밀도와 최대 자기 에너지적을 나타낸 것이다. Cu가 1.0at%첨가된 시편의 경우 Br과 $(BH)_{max}$ 모두 약간 증가함을 알 수 있다.

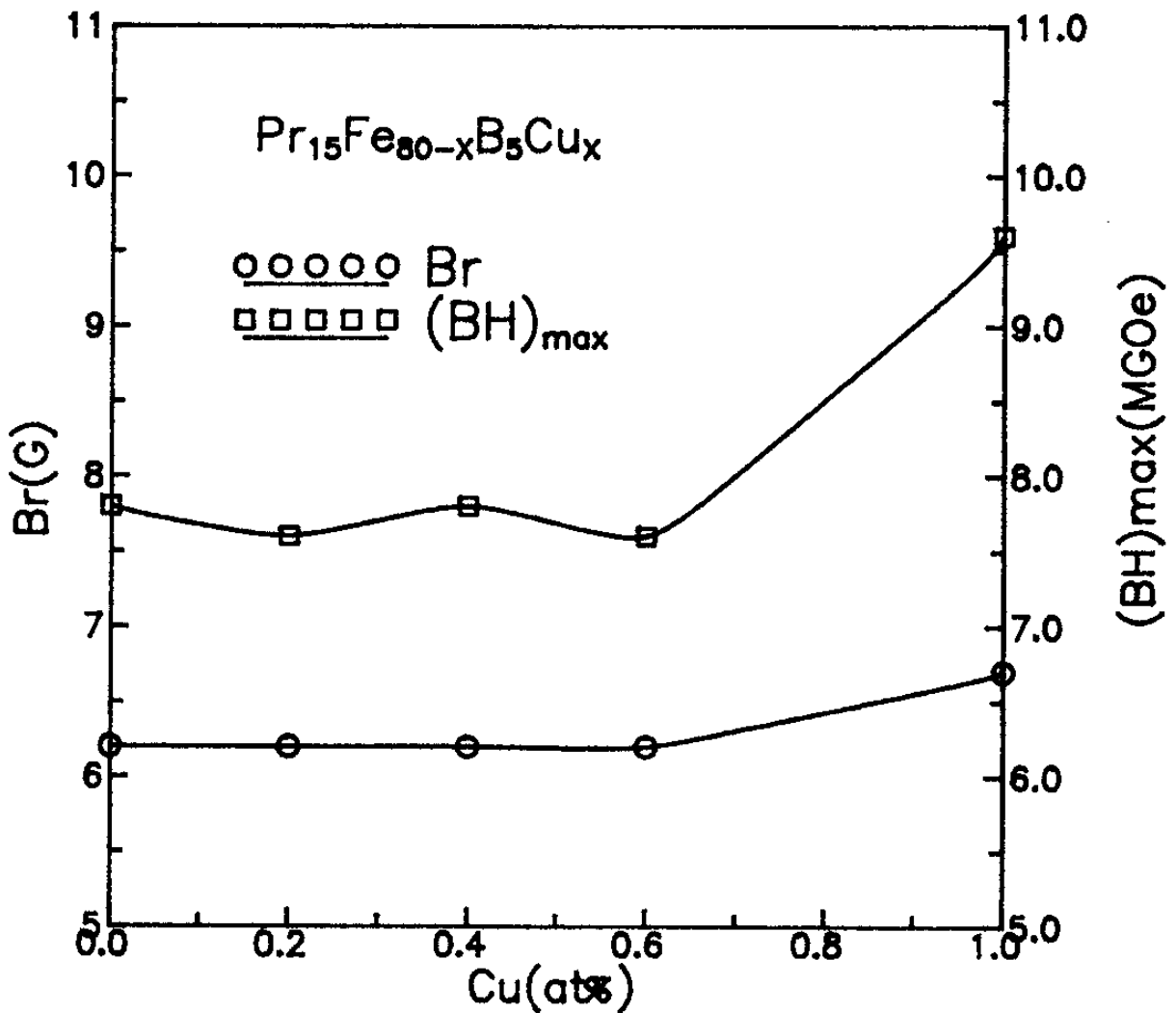


Fig. 5.15 Br and $(BH)_{max}$ at various Cu contents.
(700°C, 30min annealing)

제 5 절 결 론

Pr-Fe-B 합금을 불 밀링할 경우 Cu가 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주조상의 조직에서 Cu는 거의 모두 Pr-rich상에 고용되었으며 이는 또한 Pr-rich상의 공정점을 약 700°C에서 456°C로 낮추었다. 이로 인해 Pr-rich상이 입계에 골고루 분포함과 동시에 결함을 제거할 가능성이 있을 것으로 판단된다.
2. Pr-Fe-B 합금을 불 밀링할 경우 비정질상이 얻어지게 되며 그 양은 밀링 시간 약 12시간에서 포화된다.
3. 비정질상의 결정화 개시온도 T_x 는 Cu가 많이 첨가될수록 감소하여 Cu 1at%의 경우 556°C에 이르게 된다.
4. Cu 첨가에 따라 비정질상의 양이 증가하는데 이는 Pr-rich상의 용점이 감소하여 상호 확산이 용이하여졌기 때문이라고 판단된다.
5. $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{80-x}\text{B}_5\text{Cu}_x$ 합금을 12시간 밀링하고 700°C에서 30분간 열처리할 경우 $x=0.8$ 에서 보자력(iH_c) 20.4kOe, 잔류자속밀도(Br) 6.2kG, 최대자기에너지적 $[(BH)_{\max}]$ 7.56MGOe, $x=1.0$ 에서 보자력

19.5kOe, 잔류자속밀도 6.8kG, 최대자기에너지적 10.23MGOe의
높은 자기적 특성을 얻을 수 있었다.

참고문헌

- (1) M. Sagawa, S. Hirosawa and H. Yamamoto: Japanese J. Appl. Phys., 26(1987)785
- (2) L. Schultz, J. Wecker, E. Hellstern: J. Appl. Phys., 61(1987)3583
- (3) T. Nakamura, A. Inoue, K. Matsuki and T. Masumoto: J. Mater. Sci. Lett., 8(1989)13
- (4) 신상호: 서울대학교 금속공학과 석사학위 논문(1991)
- (5) A.Ye. Yermakov, Ye.Ye. Ymrchikov, and V.A. Barinov: Phys. Met. Metall., 52(1981)50
- (6) R.B. Schwarz, C.C. Koch: Appl. Phys. Lett., 49(1986)146
- (7) R.B. Schwarz: Mat. Sci. Eng., 97(1988)71-78
- (8) E. Hellstern, L. Schultz: Appl. Phys. Lett., 48(1986)124
- (9) F. Petzoldt, B. Scholz, H.D. Kunze: Mater. Sci. Eng., 97(1988)25-29
- (10) J.L. Brimhall, H.E. Kissinger, and L.A. Charlot: Radiat. Eff., 77(1983)237
- (11) S.Y. Jiang, H.Y. Chen, S.F. Cheng: J. Appl. Phys., 64(1988)5510
- (12) A.S. Kim: J. Appl. Phys., 63(1988)3519
- (13) P.J. McGuinness, A. Ahmed, D.G.R. Jones, I.R. Harris, S. Burns and E. Rozendaal: J. Appl. Phys., 67(1990)4626
- (14) A. Kowalczyk: J. Mag. Mag. Mater., 82(1989)L1-L4
- (15) A. Kowalczyk and A. Wrzeciono: J. Mag. Mag. Mater., 74(1988)

- (16) S.K. Chen, J.G. Duh and H.C. Ku:J. Appl. Phys., 63(1988)2739
- (17) C.D. Fuerst and E.G. Brewer:MMM 1990 Conferance
- (18) H. Sakamoto, M. Fujikura and T. Mukai:Ibid
- (19) L. Withanawasam, Yzhang and G.C. Hadjipanayis:Ibid
- (20) H.W. Kwon, P. Bowen and I.R. Harris:Ibid
- (21) J. Fidler, and J. Bernardi:Ibid
- (22) T. Shimoda, K. akioka, O. Kobayashi and T. Yamagami:Appl. Phys., 64(1988)3290
- (23) W.C. Chang, C.R. Paik, H. Nakamura, N. Takahasi, S. Sugimoyo, M. Okada, M. Homma
- (24) W.C. Chang, C.H. Lin, K.D. Lin, Y.M. Chien, S.K. Chen:The 10th Inter. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Application, (1989)509
- (25) M. Tokunaga, N. Meguro, M. Endon, S. Tanigawa and H. Harada:IEEE Trans. Mag., 21(1985)1964
- (26) 백민선:서울대학교 금속공학 박사학위 논문
- (27) 최정옥:서울대학교 금속공학 석사학위 논문
- (28) J.D. Livingston:J. Appl. Phys., 52(1981)2544

주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.