

Fe-B-Si-Ge 비정질 리본의 자기적 특성 연구



The Study on The Magnetic Properties of Amorphous Fe-B-Si-Ge Ribbons

민복기*, 송재성*, 김현식**, 이덕열***

(Bok-Ki Min, Jae-Sung Song, Hyun-Sik Kim, Dok-Yol Lee)

Abstract

For the amorphous $Fe_{78}B_{13}Si_9_xGe_x$ alloy, thermal analysis and measurements of the magnetic properties were carried out. As the content of Ge increased, the crystallization temperature was decreased and the Curie temperature was increased, and the tendencies were almost linear. The core loss of the amorphous alloy for $x=1.7$, field annealed at optimized condition, was 0.057 W/kg(1.0T, 60Hz), which was about 30% lower than that of no Ge added amorphous alloy (basic composition). Such a low core loss characteristics was thought to be caused by the lower coercive force and good squareness of B-H loop of the alloy.

Key Words(중요용어) : Fe-B-Si-Ge Alloy(Fe-B-Si-Ge 합금), Amorphous ribbon(비정질 리본), Magnetic properties(자기특성), Thermal properties(열적특성), Core loss(철손)

1. 서 론

변압기 철심재료로는 방향성 규소강판이 주로 사용되고 있으나, 철손이 작은 비정질 재료가 개발되면서 규소강판의 대체 재료로 주목받고 있다. 특히 Fe-B 합금에 Si를 첨가하여 연자기 특성이 대폭 향상되고, 포화자속밀도(saturation magnetic flux density, B_s)는 그다지 저하되지 않으면서, 연성 및 큐리 온도(Curie temperature, T_c)를 높이고 열적 안정성, 비정질 형성능을 개선한 Fe-B-Si 비정질 리본을 상용화한 이후로 경제성, 효용성 면에서 더욱 관심의 대상이 되고 있다^{1,2)}. 그러나 이 비정질 합금의 포화자속밀도는 15.6 kG 정도로, 규소강판에 비하여 상대적으로 낮기때문에 점적률이 낮고 자왜가 커서 변압기 소음의 원인이 되는 등의 단점을 가지고 있다³⁾.

일반적으로 철이금속-반금속계 비정질 합금에서 반금속원자는 비정질 형성능을 크게 하여 액체 급

냉법에 의한 비정질상 제조를 가능하게 하지만, 자기적 성질에 있어서는 자기 모멘트(magnetic moment)를 저하시키고 큐리 온도를 낮추는 등 역작용을 한다. Donald 등⁴⁾은 Fe-B, Fe-P 합금계에서 반금속이 자기 모멘트에 미치는 영향을 조사하여 Ge이 Si에 비하여 자기 모멘트를 덜 감소시키고, 반금속 조성에 대한 자기 모멘트의 관계는 선형적이라는 결과를 얻었다.

따라서 본 연구에서는 변압기 코어재료로 가장 유망한 비정질 재료 중의 하나인 Fe-B-Si 조성에서 Si의 일부를 같은 4가 원소인 Ge으로 치환하여, Ge첨가가 Fe-B-Si계 비정질 리본의 자기 특성, 철손 및 열적 안정성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 비정질 리본의 제조

비정질 합금 리본은 단롤법(single roll melt spinning)을 이용하여 제조하였다. 이때 냉각 롤로는 직경 380mm, 폭 50mm의 구리로 제작된 것을 사용하였으며, 노즐로는 석영관을 가공하여 너비 10mm, 폭 0.6mm의 slit형으로 하였다.

2.2. 결정화 거동

* : 한국전기연구소 비정질재료연구팀

** : 경남대학교 공대 무기재료공학과

*** : 고려대학교 공대 재료공학과

접수일자 : 1996년 11월 2일

심사완료 : 1996년 12월 29일

2.2.1. 시차 주사 열분석(DSC)

비정질 리본의 결정화 온도 및 열적 거동을 관찰하기 위하여 DSC(differential scanning calorimeter, TA 2100, Dupont)분석을 하였다. 승온속도는 10°C/min으로 하였으며, 질소 분위기에서 600°C 까지 가열한 후 냉각하였다.

2.2.2. X-선 회절 실험

Fe-B-Si-Ge 비정질 합금에서 Ge함량에 따라 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여, 조성 및 열처리 온도를 변화시키면서 X-ray diffraction pattern을 분석하였다. 이때 측정 조건은 Ni-filtered Cu K α radiation, 주사속도는 3° /min, 가속전압은 40kV이었다

2.3. 자기 특성 평가

As-cast 혹은 열처리한 Ge 첨가 비정질 리본의 직류자기 특성 및 큐리 온도를 측정하기 위하여 B-H meter 및 VSM(vibration sample magnetometer)을 이용하였다.

2.4 철손 측정

철손은 power meter를 이용한 V-A-W법으로 측정하였는데, 측정 방법은 아래 식에 의하여 측정시의 자속밀도 B에 대한 E_f 를 계산한 후 전류를 조정하여 average type flux meter에 나타나는 전력 P(Watts)를 읽으며, 그것이 바로 총철손이된다..

$$E_f = 4.443 \times N_2 A B f \text{ (V)}$$

여기서 E_f : flux voltage

N_2 : secondary coil turns

A : cross section of specimen(m²)

B : measuring flux density(T)

f : frequency(Hz)

$$\text{Core loss } P_c = \frac{P \times N_1}{\text{시료무게} \times N_2} \text{ [W/kg]}$$

N_1 : primary coil turns

3. 결과 및 고찰

3.1. Fe-B-Si-Ge 비정질 합금의 결정화 거동

$Fe_{78}B_{13}Si_{9-x}Ge_x$ 비정질 리본을 DSC 분석하여 조성에 따른 결정화 온도(T_x)의 변화를 측정하여 그림 1에 나타내었다. Ge함량이 3 at% 이하일 때는 결정화 온도는 약 525°C로 일정하였으나 그 이상의 Ge함량에서는 크게 감소하여 3.65 at%에서는 500°C로 되었다. 이는 Lubrosky 등⁵⁾이 지적했듯이

Si 과 Ge이 전자구조는 비슷하나 Ge의 원자반경이 Si에 비해 크기 때문에 Ge 첨가량 증가 시 비정질의 안정성이 약화되기 때문인 것으로 사료된다. 결정화된 상의 존재를 확인하기 위하여 결정화 온도 이상에서 열처리한 비정질 리본에 대한 X-선 회절 패턴 분석결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)는 $Fe_{78}B_{13}Si_{7.3}Ge_{1.7}$ 비정질 리본을 580°C에서 1시간 동안 열처리한 시료의 분석결과이고, 그림 2(b)는 $Fe_{78}B_{13}Si_{5.35}Ge_{3.65}$ 비정질 리본을 539°C에서 1시간 동안 열처리한 시료의 분석결과이다. 그림 2에서 보듯이 석출된 주결정상은 α -Fe상과 Fe_2B 상이고 다른 결정상은 석출되지 않았는데, 이 결과는 Ge

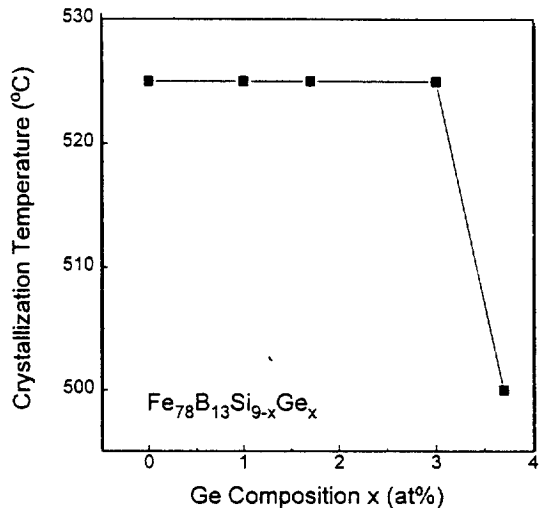
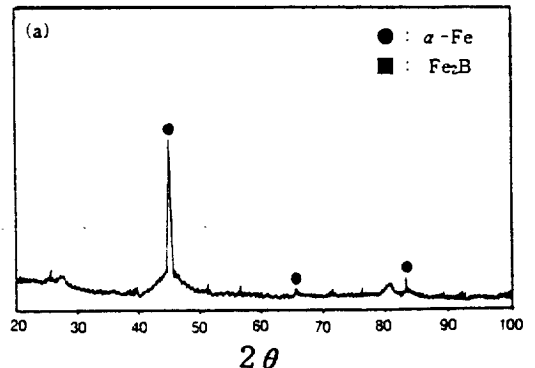


그림 1. Ge 첨가량에 따른 $Fe_{78}B_{13}Si_{9-x}Ge_x$ 비정질 합금의 결정화 온도(T_x)의 변화

Fig. 1. The crystallization temperature(T_x) of amorphous $Fe_{78}B_{13}Si_{9-x}Ge_x$ alloys as a function of Ge contents.



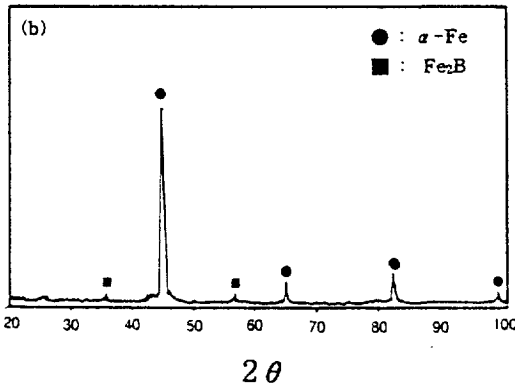


그림 2. 580°C에서 2시간 동안 열처리한 $Fe_{78}B_{13}Si_{7.3}Ge_{1.7}$ 비정질 합금(a)과 539°C에서 2시간 동안 열처리한 $Fe_{78}B_{13}Si_{5.3}Ge_{3.65}$ 비정질 합금(b)의 X-선 회절 패턴

Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of (a) amorphous $Fe_{78}B_{13}Si_{7.3}Ge_{1.7}$ alloy annealed at 580°C for 2 hrs and (b) amorphous $Fe_{78}B_{13}Si_{5.3}Ge_{3.65}$ alloy annealed at 539°C for 2 hrs.

도 Si과 마찬가지로 α -Fe상에 고용되어 있기 때문으로 생각된다.

3.2. Ge 첨가가 자기특성에 미치는 영향

$Fe_{78}B_{13}Si_{9-x}Ge_x$ 비정질 합금에서 Ge 첨가량에 따른 큐리온도의 변화를 그림 3에 나타내었다. Ge 함량이 증가함에 따라 큐리온도가 직선적으로 증가하여 3.65 at% Ge에서 458°C이었다. 이는 Ge 원자반경이 Si 원자반경보다 커서 단범위 규칙도(short range order)에 변화를 일으켜 Fe 원자와 Fe 원자사이의 최근접 원자수 Z가 증가하여 그 상호작용의 크기가 커지기 때문인 것으로 생각되며, 이는 M. Mitera⁶⁾ 등의 자기 모멘트의 크기에 미치는 반금속의 원자반경 크기의 영향에 관한 연구결과와 유사하였다.

그림 4에 열처리 온도에 따른 $Fe_{78}B_{13}Si_{9-x}Ge_x$ 비정질 리본의 보자력의 변화를 나타내었다. 열처리는 각 온도에서 2시간 동안 질소 분위기에서 리본의 길이방향으로 10 Oe의 자장을 인가하면서 행하였으며, 보자력은 single strip 형태의 비정질 리본을 solenoid jig를 이용하여 측정하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이 열처리 온도가 높아짐에 따라 보자력이 감소하다가 어느 온도를 경계로 하여 다시 증가하는 경향을 보이는데, 이는 열처리에 의하여 자기특성에 영향을 미치는 2가지 요소가 하

나는 순작용으로 또 하나는 역작용으로 작용하기 때문으로 생각된다³⁾. 즉 낮은 온도에서는 자기특성

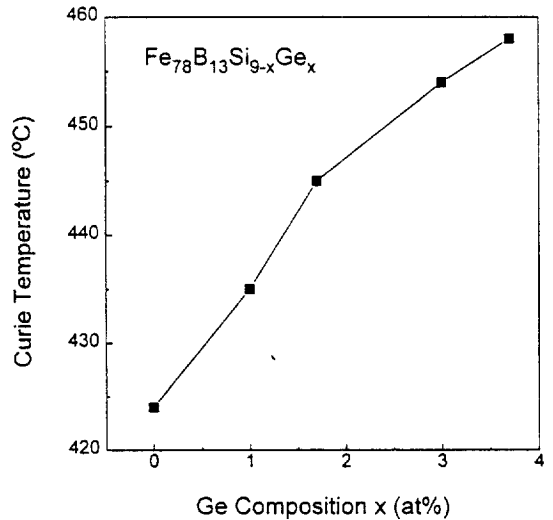


그림 3. Ge첨가량에 따른 $Fe_{78}B_{13}Si_{9-x}Ge_x$ 비정질 합금의 큐리온도(T_c)의 변화

Fig. 3. The Curie temperatures(T_c) of amorphous $Fe_{78}B_{13}Si_{9-x}Ge_x$ alloys as a function of Ge contents.

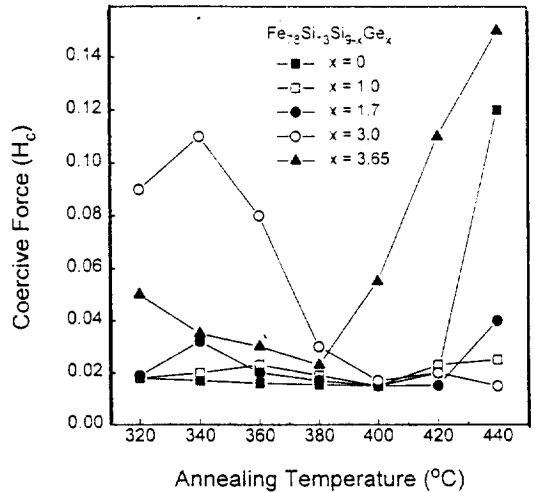


그림 4. 2시간 동안 자장중 열처리한 $Fe_{78}B_{13}Si_{9-x}Ge_x$ 비정질 리본의 열처리 온도에 따른 보자력(H_c)의 변화

Fig. 4. The coercive forces(H_c) of amorphous $Fe_{78}B_{13}Si_{9-x}Ge_x$ ribbons field annealed for 2 hrs, as a function of annealing temperatures.

을 향상시키는 잔류응력 제거 효과가 우수하고, 보다 높은 온도에서는 원자단위의 단범위 규칙도가 우수하여 자기특성을 열화시킨다는 가정이 가능하다. 또한 1.7 at% Ge까지는 Ge 함량이 증가함에 따라 최소 보자력의 크기는 거의 변화가 없는 반면 최소 보자력을 얻을 수 있는 열처리 온도가 높아지고 있다. 반면에 그 이상의 Ge을 함유한 비정질 리본의 경우는 Ge 함량이 증가함에 따라 보자력은 증가하고, 최소 보자력을 나타내는 열처리 온도는 낮아지고 있다. 이러한 결과로부터 $Fe_{78}B_{13}Si_{9-x}Ge_x$ 조성에 Ge을 1.7 at% 이하로 첨가하면 보자력을 그대로 유지한 채 열적 안정성이 향상된 비정질 리본을 얻을 수 있으며, 그 이상의 Ge 첨가는 열적 안정성 저하에 의한 결정상 생성에 기인하여 보자력도 전체적으로 증가하고 최소 보자력을 나타내는 온도도 높아지는 것으로 생각된다.

그림 4로부터 가장 우수한 자기특성을 가질 것으로 사료되는 $Fe_{78}B_{13}Si_{7.3}Ge_{1.7}$ 비정질 리본에 대하여 자장중의 열처리 온도에 따른 포화자속밀도 및 각형비의 변화를 그림 5에 나타내었다. 포화자속밀도의 경우 열처리 온도 360°C~420°C의 영역에서 12 kG를 나타내고 그 이상의 열처리 온도에서는 다시 감소하고 있다. B-H curve는 as-quenched 시료의 경우 0.95로 거의 square loop 형태를 하고 있으나 열처리 시료의 경우는 0.7~0.75 정도로 거의 같은 값을 나타내고 있다. 포화자속밀도의 변화는 그림 4에서와 마찬가지로 고온에서의 단범위 결정화에 기인한 것으로 생각되고, as-quenched 시료의 B-H curve가 square loop을 형성하는 것은 낮은 온도에서는 10 Oe의 자장으로는 자구의 회전과 이동이 일어나지 않기 때문이라 생각한다^{3,7)}.

3.3. 철손의 변화

그림 6에 $Fe_{78}B_{13}Si_{7.3}Ge_{1.7}$ 비정질 리본을 10 Oe에서 자장중 열처리한 것에 대해 열처리 온도에 따른 철손의 변화를 나타내었다. 측정은 60Hz에서 측정 자속밀도 1.0T와 1.2T로 하였는데, 그림 4와 그림 5에서 예측되었던 바와 마찬가지로 열처리 온도 400°C~420°C에서 가장 낮은 철손값을 나타내었다. 이 조건에서의 철손값이 Ge의 첨가량이 0 at%인 비정질 리본, 즉 $Fe_{78}B_{13}Si_9$ 을 최적 열처리 조건에서 열처리한 시편의 철손값과 비교하여도 1.0T, 60Hz에서 측정하였을 때 0.09W/kg에서 0.057W/kg로, 1.2T, 60Hz에서 측정하였을 때 0.15W/kg에서 0.075W/kg로 30% 이상 감소되었다.

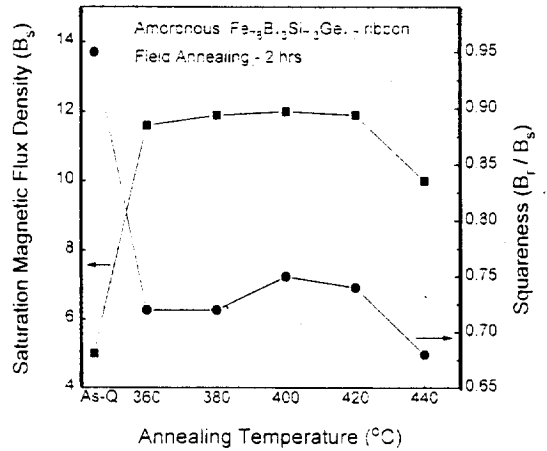


그림 5. 2시간 동안 자장중 열처리한 $Fe_{78}B_{13}Si_{7.3}Ge_{1.7}$ 비정질 리본의 열처리 온도에 따른 포화자속밀도(B_s)와 각형비(B_t/B_s)의 변화

Fig. 5. The saturation magnetic flux density(B_s) and squaresness(B_t/B_s) of amorphous $Fe_{78}B_{13}Si_{7.3}Ge_{1.7}$ ribbons field annealed for 2 hrs. as a function of annealing temperatures.

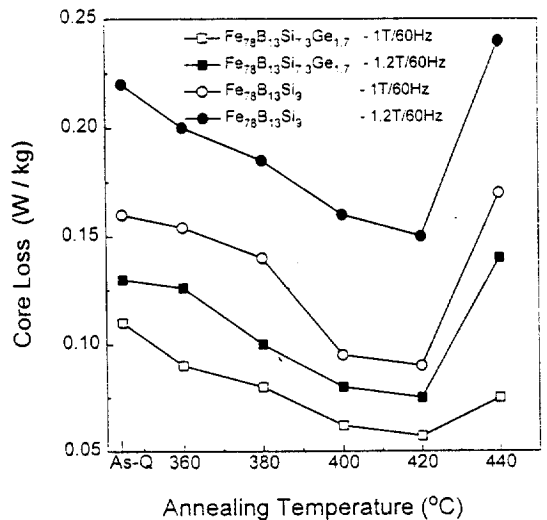


그림 6. 2시간 동안 자장중 열처리한 $Fe_{78}B_{13}Si_{7.3}Ge_{1.7}$ 비정질 리본의 열처리 온도에 따른 철손의 변화

Fig. 6. Core losses of amorphous $Fe_{78}B_{13}Si_{7.3}Ge_{1.7}$ ribbons as a function of annealing temperatures.

4. 결 론

참 고 문 헌

단물법으로 제조한 Fe-B-Si-Ge 비정질 리본의 자기적 특성 및 자장중 열처리 효과를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) DSC 분석 결과 Ge을 첨가한 비정질 합금의 결정화는 2단계로 이루어지며, Ge 첨가량이 증가할수록 결정화 시작 온도가 낮아졌다.

2) X-선 회절 패턴 분석결과 Ge를 첨가한 비정질 합금의 첫 번째 결정화 peak는 α -Fe상, 두 번째 peak는 Fe₂B임이 확인되었다.

3) 큐리온도는 Ge 함량이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하였는데, 이는 Ge이 Si을 치환할 때 반금속 원자반경 차이와 단범위 질서의 변화에 의해 Fe 원자간의 최근접 원자수가 증가하여 그 상호 교환작용이 증가하였기 때문인 것으로 사료된다.

4) Ge을 첨가한 비정질 리본에 대해 10 Oe의 자장을 리본 길이방향으로 인가하면서 열처리했을 때, 1.7 at% Ge까지는 보자력의 최소값은 변화가 없으면서 최소값을 갖는 열처리 온도가 높아졌는데, 이는 그 조성까지는 Ge 함량이 증가함에 따라 비정질 리본의 열적 안정성이 향상되기 때문이다.

5) 최적조건에서 자장중 열처리한 Fe₇₈B₁₃Si_{7.3}Ge_{1.7} 비정질 리본의 철손을 1.0T, 60Hz에서 측정 한 결과 0.057W/kg이었으며, 이는 기본조성인 Fe₇₈B₁₃Si₉ 비정질 리본의 0.09W/kg 보다 30%이상 감소되었다.

1. R. Hasegawa, "Soft magnetic properties of metallic glasses", J. Mag. and Magnetic Materials, Vol. 41, p79, 1984
2. J. S. Song, J. W. Park, H. B. Im and J. W. Hong, "Core losses and crystallization kinetics of amorphous Fe-B-Si wound cores.", Scripta Metall., Vol. 25, p73, 1991
3. J. S. Song, H. B. Im and M. S. Yun, "Magnetic properties of field annealed amorphous Fe-B-Si wound cores.", J. Appl. Phys., Vol. 69, p5014, 1991
4. I. W. Donald and H. A. Davies, J. Non-crys. Sol., Vol. 70, p77, 1978
5. F. E. Luborsky, J. J. Becker, J. L. Walter and H. H. Liebermann, "Formation and magnetic properties of Fe-B-Si amorphous alloys.", IEEE Trans. on Mag. Vol. MAG-15, p1103, 1979.
6. M. Mitera, M. Naka, T. Matsumoto, N. Kazama and Watanabe, "Effects of metalloids on the magnetic properties of iron based amorphous alloys.", Phys. Stat. Sol. Vol. A49, pK163, 1978
7. B. G. Kim, J. S. Song, H. S. Kim, and Y. W. Oh, "Magnetic properties of very high permeability, low coercivity and high electrical resistivity on Fe₈₇Zr₇B₅Ag₁ amorphous alloy." J. Appl. Phys., Vol. 77, p 5298, 1995