

# 졸-겔 법에 의해 절연코팅된 철계 비정질 리본의 자기특성

논문  
9-2-5

## Magnetic properties of Fe-based amorphous ribbon insulated by Sol-Gel process

송재성\*, 김병걸\*, 정순종\*, 김현식\*\*, 황시돌\*\*\*

(Song Jae-Sung, Kim Byung-Geol, Jeong Soon-Jong, Kim Hyun-Sik, Hwang See-Dole)

### Abstract

The development of an insulated coating which can be used for amorphous alloys is extremely important from the practical point of view. This importance may be enhanced by the influence of the coating on the magnetic properties.

The purpose of this study is to show how new developed insulating coating materials and method influence the magnetic properties of amorphous  $Fe_{87}Zr_7B_5Ag_1(at\%)$  ribbon.

**Key words (중요용어) :** Coating material(코팅 물질), Amorphous(비정질), Magnetic properties (자기 특성), Core loss (철손), Sol-Gel method (졸-겔법)

### 1. 서론

철계 비정질 자성 합금의 비저항이 퍼말로이나 규소강판에 비해 2~3배 정도 크기 때문에 와전류 손실이 적어 결과적으로 core loss 가 적는데, 특히 고주파영역에서는 철계 비정질 자성 합금이, 다른코어 재료보다 주파수 증가에 따른 core loss 증가율이 적기때문에, 적은 core loss를 기대할 수 있다<sup>1)</sup>. 그러나, 일반적으로 철심재료로 사용되는 비정질 합금은 우수한 자기적 특성과 저손실을 가지고 있음에도 불구하고, toroidal 코어나 적층판을 제조할 경우, 가능한한 점적율을 높이기 위해 최대한의 장력하에서 적층시키며, 이때 리본간의 점착도가 증가하므로 자연히 층간저항이 감소하여 손실이 증가하게 된다. 그러므로 이러한 손실을 억제하기 위하여 절연 피막을 형성시켜야 한다. 하지만, 이 절연 피막은 점적율을 저하시키는 요인이 되기때문에 가능한한 얇아야 하며, 비정질 리본과의 열팽창계수의 차이가, curing 과정이나 사용중에 자기특성에 영향을 미치므로 이에 대한 고려를 해야한다. 또한, 비정질 합금은 coating한 후에 열

처리를 하여야 하므로 이 피막은 고온에서도 상당히 안정해야 된다. 종래에는 크롬함유 필름 코팅<sup>2)</sup>, 인산염 필름<sup>3)</sup>, 다공질 콜로이드층<sup>4)</sup>등이 주로 사용되었다. 그러나 크롬산염계는 처리온도가 300~400℃나 되며, 크롬의 유해성이 문제가 되고, 인산염 필름의 경우 고온에서 처리하여야 하기 때문에 비정질 합금에서는 적합하지 않다. 또한, 다공질 콜로이드  $SiO_2$  피막은 두께를 충분히 얇게 할 수 있으나, 다공질 형태이어서 충분한 절연성을 가지지 못하는 단점을 가지고 있다. 따라서 본연구에서는 제조 방법이 비교적 용이한 졸-겔 법을 이용하여 기계적 강도가 우수하고, 고온에서 안정하며, 절연성이 우수하여 coating층의 두께가 얇아도 충분한 절연특성을 갖는 새로운 알콕사이드계 글라스필름을 개발하여, 이 coating재료를 Fe-계 비정질 합금에 적용하여 coating효과가 자기적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 기존에 사용되고 있는 글라스 coating재는 주로 금속 알콕사이드를 2~32% 정도 첨가해서 만들고 있는데, 이 조성 영역에서는 겔화 시간이 길어서 coating두께를 줄이기가 어렵고, 절연강도도 비정질 재료의 coating재로 사용하기에는 부적합하다. 이를 해결하기위하여 절연성이 큰 글라스를 만드는 금속 알콕사이드와 겔화 시간을 충분히 줄일 수있는 금속알콕사이드를 혼합하여 적당한 겔화시간과 절연성을 얻을 수 있었다.

\* : 한국전기연구소 비정질재료연구팀

\*\* : 경남대학교 무기재료공학과

\*\*\* : 전력연구원 전력연구실

접수일자 : 1995년 7월 26일

심사완료 : 1995년 12월 19일

### 2. 실험방법

Alcoxide계 글라스를 액체급냉법으로 제조한 두께 20 $\mu$ m, 폭 1.3mm인 Fe<sub>87</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>Ag<sub>1</sub>(at%)조성의 비정질 리본에 필름 형태로 coating하였다. 알콕사이드 계 글라스는 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 두종류의 알콕사이드에 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, HNO<sub>3</sub> 의 산과 물을 적당량 혼합하여 제조하였으며, 자체 제작한 수평식 coating장비를 이용하여 비정질 리본에 0.5, 0.7, 1.0 $\mu$ m 의 두께로 도포한후 상온에서 수분동안 건조하였다. Coating층의 상태와 coating두께는 SEM과 EDX를 사용하여 측정하였는데 이렇게 준비된 비정질 리본을 내경 10mm의 보빈에 감아 toroidal core 를 제작하였다. Toroidal core 는 시료로 사용한 비정질 재료의 최적 열처리 조건(인가자장: 10 Oe, 열처리 온도 및 시간: 300 $^{\circ}$ C, 1시간 등온 열처리, 분위기 :10<sup>-5</sup>torr 의 진공) 에서 열처리하여, 동일 조건으로 준비된 coating이 안된 비정질 toroidal core와 비교 분석하였다. 열처리후 coating층 내부의 결정화 여부를 조사하기 위한 상분석은 X-ray 회절장비(Philips PW 1830)를 이용하여 scanning rate 3 $^{\circ}$ /min, Cu K $\alpha$  로 하여 20~100 $^{\circ}$  범위에서 하였으며, coating된 비정질 리본의 표면전기저항은 ASTM 717(박대의 표면저항 측정법)에 따라서 측정하였다. B-H meter 를 이용하여 B<sub>10</sub>, Br, Hc 를 측정하였으며, 투자율은 각주파수 영역에서 LCR meter로 측정하였고, 포화자화는 VSM 으로 측정하였다. 또 core loss는 power meter 를 이용한 V-A-W 법으로 측정하였는데, 철손 측정장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

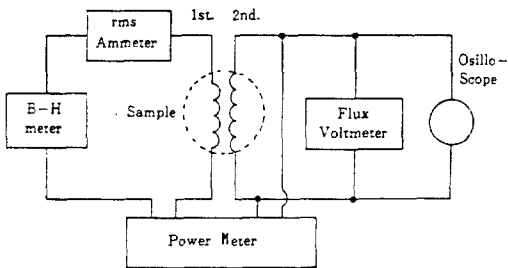


그림 1. 철손 측정장비의 개략도  
Fig. 1. Block diagram of core loss measuring apparatus

### 3. 결과 및 고찰

그림2는 Fe<sub>87</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>Ag<sub>1</sub> 조성의 비정질 리본에 졸-겔법으로 제조한 새로운 coating 물질을 1.0 $\mu$ m 두께로 coating한 후, 비정질 리본과 coating층의 상태를 SEM으로 관찰한 사진이다. 대체적으로 coating층이 균일하고, 점착성이 우수하였으며,표면

상태도 양호하였다. coating물질은 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>와 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 의 2 가지 금속알콕사이드를 출발 물질로 하였는데, 이 물질들은 저온에서 물과 쉽게 반응하여 유기용매에 대한 용해도가 크고 휘발성이 커서 정제 및 용융이 쉬운 이점이 있고,또한 시작 물질이 용액에서 작은 분자 상태로 부터 시작하여 필름 형성이 이루어지기 때문에 균일한 coating층을 얻을 수있었다고 생각된다. Coating방법에 있어서도 dipping, spinning, spraying, painting 방법들이 있는데, 용액의 소모량이 다소 크다는 단점도 있지만 경제적이고, 다층 coating도 가능한 dipping 방법을 사용하였기 때문에 이것이 필름의 균질성을 높이고 필름의 두께조정을 용이하게 하였다. 그림 3은 coating된 필름을 상온에서 수분동안 건조한 후 EDX로 성분을 분석한 결과인데, coating 물질의 주성분인 Ti-Si 산화물이 안정하게 유지되고 있음을 보여 주고 있다. 이러한 coating 물질의 안정성은, 알콕사이드가 산화물로 변화하는 가장 중요한 반응은 가수분해와 축합반응인데, 이런 반응을 거쳐 형성된 입자들이 코팅용 세라믹 물질로 전환되려면 성형력,즉 겔화를 촉진하는 요소가 있어야 하는데, 이 성형력은 알콕사이드에 첨가하는 산의 종류와 양, 그리고 물의 양에 의존한다. 알콕사이드의 성질에 따라 대부분 물과 잘 반응하므로,물의 양을 조절하여 시간에 따른 가수분해와 축합반응을 화학적으로 조절하여 적절한 조건을 찾은 결과라고 생각된다.

유효한 절연저항을 갖는 coating 두께를 조사하기위하여 as-coated 시료의 coating 두께에 따른 표면 전기저항의 변화를 측정하여 그림 4에 나타

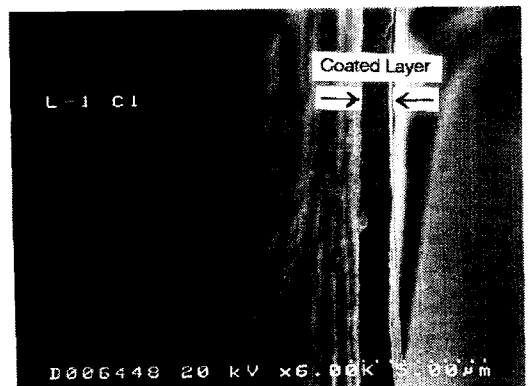


그림 2. 절연 코팅된 Fe<sub>87</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>Ag<sub>1</sub> 비정질 리본의 주사 전자현미경 사진  
Fig. 2. SEM image of coated amorphous Fe<sub>87</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>Ag<sub>1</sub> ribbon.

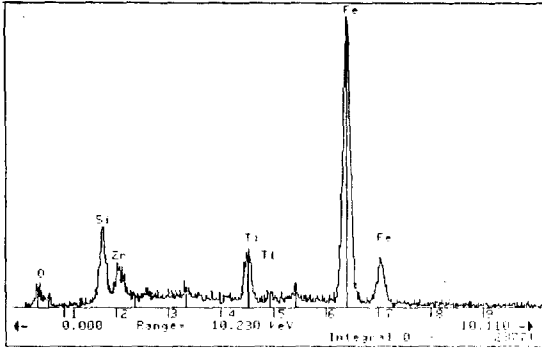


그림 3. 절연 코팅된  $Fe_{87}Zr_7B_5Ag_1$  비정질 리본의 EDX 분석 결과  
 Fig. 3. EDX of coated amorphous  $Fe_{87}Zr_7B_5Ag_1$  ribbon.

내었다. coating 이 전혀되지 않은 as-cast 상태의 비정질 리본의 표면 전기저항은  $1.237 \Omega \text{ cm}^2/\text{surface}$  였고, coating된 비정질 리본의 표면 전기저항은 coating 두께가 증가함에 따라  $0.4\mu\text{m}$

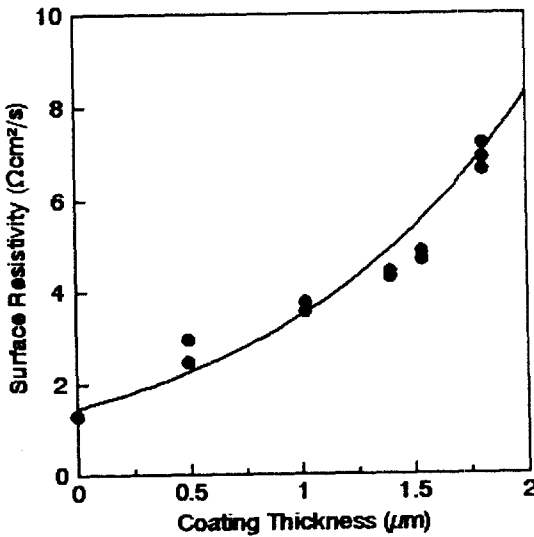


그림 4.  $Fe_{87}Zr_7B_5Ag_1$  비정질 리본의 코팅 두께에 따른 표면 절연 저항의 변화  
 Fig. 4. Surface insulation resistivity of amorphous  $Fe_{87}Zr_7B_5Ag_1$  ribbon vs. coating thickness.

까지는 점진적으로 증가하다가 그이상의 coating 두께에서는 급격하게 증가하고있다. 철계 비정질 재료가 core 재료로 이용되기 위하여는 coating 층의 절연강도가  $3.5 \Omega \text{ cm}^2/\text{surface}$  이상이어야하므로

<sup>5)</sup> coating 두께는  $0.4\mu\text{m}$ 이상이면 충분한 것으로 생각된다.

B-H loop tracer를 이용하여, as-coated 시료와 진공중에서  $300^\circ\text{C}$ 로 1 시간동안 등온 열처리한 시료의 coating 두께에 따른 직류 자기특성의 변화를 측정하여, 그 결과를 그림 5, 그림 6에 나타내었다. 그림 5는 coating 두께에 따른  $B_{10}$ 의 변화를 나타낸 것인데, as-coated 시료의 경우  $B_{10}$  값이 coating 두께가 증가함에 따라 직선적으로 감소하고있다. 반면에  $300^\circ\text{C}$ 에서 1시간 등온 열처리한 시료의 경우에는 coating 두께가 증가함에 따라 coating 두께  $0.7\mu\text{m}$ 까지는 as-coated 시료와 거의 같은 값과 경향으로 감소하다가, 그 이상의 두께에서 급격히 증가하여  $1.0\mu\text{m}$ 에서  $0.12 \text{ tesla}$  로, coating 을 하지 않은 시료와 유사한 값을 나타내었다. coating 두께가 증가함에 따라  $B_{10}$  값이 감소하는 것은 비정질 리본의 점적율이 감소하기 때문이며, coating 두께  $0.7\mu\text{m}$ 이상에서 등온 열처리한 시료의  $B_{10}$  값이 급격하게 증가하는 것은 열처리시 비정질 리본과 coating 재간의 열팽창 계수의 차이때문에 비정질 리본에 장력이 걸려 비정질 리본의 길이 방향으로 일축 자기이방성이 형성된 것에 기인하는 것으로 여겨진다.<sup>6)</sup>

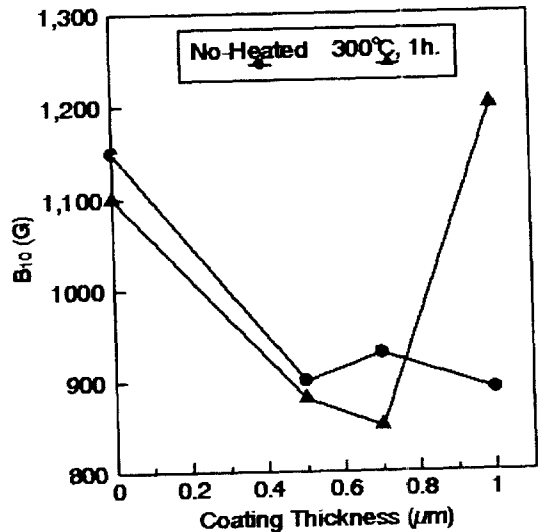


그림 5. 절연 코팅된  $Fe_{87}Zr_7B_5Ag_1$  비정질 리본의 코팅 두께에 따른 포화자속밀도의 변화  
 Fig. 5. Change of the  $B_{10}$  as a function of coating thickness for coated amorphous  $Fe_{87}Zr_7B_5Ag_1$  ribbon.

그림 6은 coating 두께에 따른 보자력  $H_c$  값의

변화를 나타낸 것인데, as-coated 시료와 진공중에서 300°C로 1시간동안 등온 열처리한 시료 모두, as-coated 시료는 30mOe, 열처리한 시료는 10 mOe 로 coating 두께에 따른 Hc값의 변화가 없었다. 열처리한 시료의 보자력 Hc 값이 as-coated 시료의 그것에 비하여 낮은 것은, as-coated 시료의 경우 as-quenched 상태의 비정질 리본이므로 domain wall의 회전과 이동이 일어날 수 있는 에너지를 가하지않아서 B-H loop 이 보자력이 크고 각형성도 큰 square loop 을 형성하기 때문인 것으로 생각된다.<sup>1)</sup>

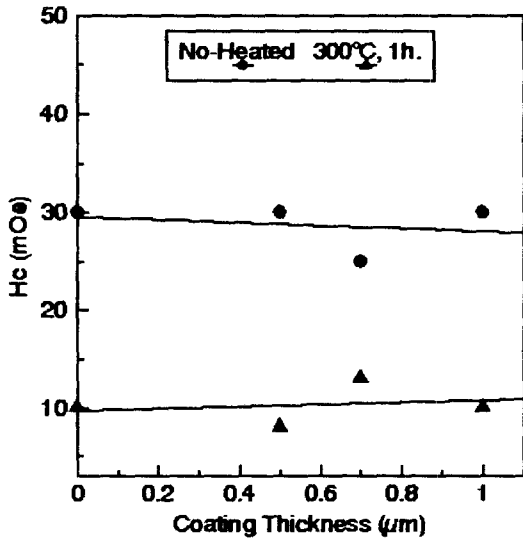


그림 6. 절연 코팅된  $Fe_{87}Zr_7B_5Ag_1$  비정질 리본의 코팅 두께에 따른 보자력의 변화

Fig. 6. Change of the coercive force( $H_c$ ) as a function of coating thickness for coated amorphous  $Fe_{87}Zr_7B_5Ag_1$  ribbon.

그림 7은 300°C에서 1시간동안 등온열처리한 시료의 coating 두께에 따른 초투자율  $\mu_i$ 의 변화를 나타낸 것이다. 측정 주파수가 높아짐에 따라 초투자율  $\mu_i$ 가 지수함수적으로 감소하는데 이는 잔류자속밀도 Br이 측정 주파수에 비례하여 감소하기 때문이다. 또 coating 두께가 증가함에 따라, 초투자율  $\mu_i$ 가 증가하고 있는데 이는 그림 5에서 언급한 바와 같이 coating 재와 비정질 리본간의 열팽창계수 차이에 의해 비정질 리본에 장력이 걸려 비정질 리본의 길이 방향으로 일축자기 이방성이 형성되어 작은 보자력( $H_c$ ) 값, 큰포화자속밀도( $B_s$ ) 값을 갖기 때문으로 사료된다.

진공에서 380°C로 1시간동안 등온열처리한 시료

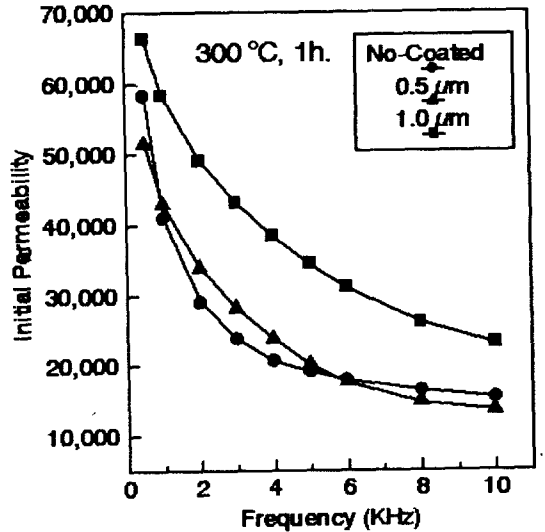


그림 7. 절연 코팅된  $Fe_{87}Zr_7B_5Ag_1$  비정질 리본의 코팅 두께에 따른 초투자율의 변화

Fig. 7. Change of the initial permeability( $\mu_i$ ) as a function of coating thickness for coated amorphous  $Fe_{87}Zr_7B_5Ag_1$  ribbon.

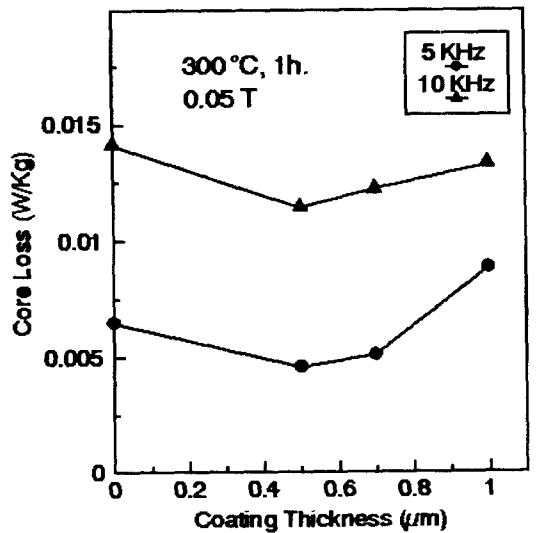


그림 8. 절연 코팅된  $Fe_{87}Zr_7B_5Ag_1$  비정질 리본의 코팅 두께에 따른 철손의 변화 ( 측정 주파수 : 0.05 T, 측정 주파수 : 5 kHz, 10 kHz )

Fig. 8. Change of the core loss as a function of coating thickness at 0.05T for coated amorphous  $Fe_{87}Zr_7B_5Ag_1$  ribbon at various frequencies.

의 coating 두께에 대한 core loss의 변화를 그림 8에 나타내었다. 측정 자속밀도는 0.05 tesla 였고, 5kHz, 10kHz 의 두 주파수에서 core loss를 측정하였다. 0.05 tesla, 5kHz 에서 측정하였을 때의 core loss 는 coating 두께가 증가함에 따라 서서히 감소하여,  $0.5\mu\text{m}$ 에서 가장 작은 값을 갖고, 그 이상의 coating 두께에서는 다시 증가하는 양상을 보이고 있다. 이런 현상은 coating 재 도포효과가, 비정질 리본의 층간저항 증가로 와전류 손실이 감소하는 순작용과 점적율 감소에 의한 손실 증가의 역작용을 동시에 일으키기 때문으로, 0.05 tesla, 10kHz 에서 측정한 값에서 알수있듯이 고주파영역으로 갈수록 core loss 가 coating 두께의 변화에 둔해지는 것을 볼 수가 있는데, 이는 고주파에서의 core loss 가 거의 주파수의 자승에 비례하기 때문이다.

#### 4. 결 론

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  의 두가지 금속알콕사이드에 산과 물을 적량 혼합하여 우수한 절연 특성을 갖는 coating 재료를 개발하였는데, 이를 졸-겔법으로  $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_5\text{Ag}_1$  비정질 리본 표면에 절연 coating 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 졸-겔법으로 제조한 새로운 coating 물질은 비정질 리본에 균일하게 coating 되고, 점착성이 우수하고, coating 물질이 안정하게 유지되며, 층간 절연성이 매우 우수 하였으며, 또한, 수분내에 건조가 되므로 공정 시간이 짧다.

2.  $300^\circ\text{C}$  에서 1 시간동안 등온열처리한 시료의 포화 자속밀도는 coating 두께가 증가함에 따라 감소하다가  $0.7\mu\text{m}$  이상에서는 급격히 증가하였다. 초기에 포화자속밀도가 감소하는 것은 coating 두께가 증가함에 따라 비정질 리본의 점적율이 작아지기 때문이며, coating 두께  $0.7\mu\text{m}$  이상에서 포화자

속밀도가 다시 증가하는 것은 열처리시 비정질 리본과 coating 재간의 열팽창 계수의 차이에 의해 비정질 리본에 장력이 걸려 비정질 리본의 길이 방향으로 일축자기 이방성이 형성된 것에 기인하는 것으로 사료된다.

3. 초투자율은 coating 두께가 증가함에 따라 비례하여 증가하였는데 이는 결과 2에서와 같이 일축자기 이방성의 형성에 의한 것으로 여겨진다.

4. Core loss는 coating 두께가 증가함에 따라 서서히 감소하여,  $0.5\mu\text{m}$  에서 가장 작은 값을 갖고, 그 이상의 coating 두께에서는 다시 증가하는 양상을 보였는데, 이는 coating 재 도포 효과가, 비정질 리본의 층간저항 증가로 와전류 손실이 감소하는 순작용과 점적율 감소에 의한 손실 증가의 역작용을 동시에 일으키기 때문으로 생각된다.

#### 5. 참 고 문 헌

1. N. Saegusa and A. H. Morrish, Phys. Rev. B, 26,305 (1982)
2. Y. Okazaki, H. Kanno and E. Sakuma, IEEE Trans. Mag., vol. MAG-25, No. 5, 3352 (1989)
3. A. Zentko, A. Kosturiak and P. Duhaj, IEEE Trans. Mag., vol. MAG-20, No. 5, 1326 (1984)
4. D. M. Nathasingh, C. H. Smith and A. Datta, IEEE Trans. Mag., vol. MAG-20, No. 5, 1332 (1984)
5. B.E.Yoldas, J. Non-Cryst. Solids, 100, 162 (1988)
6. 송재성, 김기욱, 임호빈, 대한전기학회 논문지, 제 40권 5호, 496 (1991)
7. J.S.Song, H.B.Im and M.S.Yun, J. Appl. Phys. 69(8), 5014 (1991)