Ca와 Zr을 소량 첨가한 나노결정 Fe-Si-B-Cu계 합금의 미세조직변화와 자기적특성

안수봉 · 장수환 · 박원욱* · 손근용*

인제대학교 나노융합공학과, 나노매뉴팩처링연구소

Microstructural Changes and Magnetic Properties of Nanostructured Fe-Si-B-Cu Ribbon Cores Containing a Small Amount of Ca and Zr

Su-Bong An, Su-Hwan Jang, Won-Wook Park*, and Keun-Yong Sohn*

Department of Nanoscience & Engineering, Center for Nano Manufacturing, Inje University,
Gimhae 50834, Republic of Korea

Abstract: Nanocrystalline Fe-Si-B-Nb-Cu Finemet alloys show low saturation magnetic flux density compared to amorphous Fe-Si-B alloys. In the Fe-Si-B-Cu base amorphous alloys, Cu atoms form clusters which act as heterogeneous nucleation sites for α -Fe crystals. The addition of Ca element atoms, distributed along grain boundaries, helps inhibit grain growth and increase resistivity. These alloys can be crystallized into fine nanograins through proper heat treatment, with increased saturated flux density and decreased core loss. According to previous studies, the addition of Zr element can also reduce nanograin size and suppress grain growth by its distribution mainly along the grain boundaries. In this experiment, the effects of added Ca and Zr on the microstructural changes and magnetic properties of Fe-Si-B-Cu were evaluated in detail. Fe-Si-B-Cu alloys containing Ca, and Zr elements were melt-spun to make rapidly solidified ribbons $\sim 20 \mu\text{m}$ in thickness. The ribbons were then wound into toroidal shaped ribbon cores and heat treated to obtain the nanocrystalline soft magnetic ribbon cores. The microstructure was observed using TEM, and the magnetic characteristics were evaluated using an B-H meter and impedance analyzer. Based on the results, the Fe-Si-B-Cu ribbon core containing 0.037 wt.% Ca and 1.68 wt.% Zr was determined to have the lowest core loss among the alloys, when annealed at 440°C for 30 min. It was also confirmed that the added Ca and Zr elements were distributed along the grain boundary, and suppress the growth of crystals. In conclusion, the addition of minor elements Ca and Zr to the nanocrystalline ribbon core was very effective at reducing core loss, and the saturated flux density of the core also increased pronouncedly compared to the Fe-Si-B-Nb-Cu Finemet alloys.

(Received October 14, 2020; Accepted January 26, 2021)

Keywords: soft magnetic properties, Fe-Si-B-Cu alloys, Ca and Zr addition, core loss, microstructure

1. 서 론

급속응고법으로 제조된 Fe-Si-B-Nb-Cu계 나노결정합금 (Hitachi Co. Finemet Alloy)은 고투자율과 낮은 코어로스

(Core loss) 등 우수한 연자성특성에 비해 포화자속밀도가 1.23 Tesla 정도로 비정질합금의 1.56 Tesla와 규소강합금의 1.9 Tesla 보다 현저하게 낮은 값을 가지고 있다. 이에 따라, 포화자속밀도를 더 증가시키고 코어로스를 기존의 비정질합금보다 감소시키기 위한 연구가 많이 수행되고 있는 추세이다 [1-3]. 본 연구에서 사용된 합금의 기지원소인 Fe는 강자성체로 분류되는데, Fe의 함량이 높아질수록 자성체의 포화자속밀도가 증가하게 된다. Fe-Si-B-Nb-Cu계 합금에서 Cu는 Fe에 대한 고용도가 없는 대표적인 원소로

- 안수봉·장수환: 석사과정, 박원욱·손근용: 교수

*Corresponding Author: Won-Wook Park

[Tel: +82-55-320-3872, E-mail: wwpark@inje.ac.kr]

*Co-Corresponding Author: Keun-Yong Sohn

[Tel: +82-55-320-3714, E-mail: ksohn@inje.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

클러스터(cluster)를 생성하여 불균일 핵생성을 촉진하는 역할을 한다. 앞에서 언급된 Finemet 합금이 우수한 연자성 특성을 가지지만 상대적으로 포화자속밀도가 Fe-Si계나 비정질 연자성재료보다 낮은 것은 각종 반금속 원소의 함량이 많아져 상대적으로 Fe의 함량이 감소했기 때문이다. 따라서, Fe의 함량을 높이고 결정립성장 억제에 효과적인 소량의 원소를 첨가하면, 포화자속밀도를 나노결정재료보다 높이면서 동시에 자기적성질을 향상시킬 수 있다 [3,4]

본 연구실에서 지금까지 나노결정 연자성합금에 대하여 수행한 연구결과에 의하면, Ca를 첨가한 경우 타 합금원소와 전혀 혼합되지 않아(immiscible element) 응고 시 불균일핵생성을 촉진하는 효과와 아울러 결정립성장시 입계에 Ca이 분포하여 성장을 억제하는 현상을 나타내었으며 [5], 또한 표면에 Ca Oxide를 형성함으로써 기존 Finemet 합금 대비 에너지손실의 대부분을 차지하는 철손이 약 20% 감소하였다 [6,7]. 또한, Zr은 주로 결정립계에 분포하여 비정질구조 기지(matrix)의 안정성을 높여 결정성장을 억제하는 효과를 가지며 Fe와 고용되기 때문에 입계뿐만 아니라 내부에도 존재하여 결정화를 촉진하는 연구결과도 얻은 상태이다 [8].

이에 따라, 본 연구에서는 지금까지 연구된 Fe-Si-B-Cu계 합금에 Ca와 Zr을 소량 첨가한 후 합금리본코어의 미세조직과 자기적특성을 분석하여, Ca와 Zr 소량첨가에 의한 연자성특성의 향상과 포화자속밀도 증가의 가능성에 대하여 분석하였다.

2. 실험 방법

비정질재료로 실용화된 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 합금에 Cu, Zr, Ca를 합금설계에 맞게 첨가하여 용해하였으며, 제조된 잉곳을 멜트스피닝(Melt-spinning)법으로 급속냉각하여 새로운 합금 조성의 비정질리본을 제조하였다. 산화방지와 외부공기 유

입방지를 위하여 챔버 내의 기압은 1×10^{-4} Torr 정도로 진공을 만든 뒤 Ar 가스를 주입하여 대기압보다 높은 1.15 기압으로 유지하였다(그림 1). 주조할 때의 용탕의 온도는 1250°C , 리본분사시 노즐과 휠의 간격은 약 $150\ \mu\text{m}$ 으로 하고, 휠 회전속도는 3000 rpm으로 유지하였다. 이와 같은 제조공정의 확립에 의해 두께 약 $20\ \mu\text{m}$, 폭 4.5 mm의 Fe-Si-B-Cu계 리본을 제조하였다. 본 연구에서는 첨가원소에 따른 자성특성을 비교하기 위하여 1%, 2%의 Zr과 약 100~400 ppm 정도의 Ca를 함유한 리본을 제작하였다. 합금의 소량첨가원소는 ICP-AES법으로 분석하였으며, ICP분석에 의한 합금의 화학조성의 표 1에 나타내었다. 본 연구에서는 결정화열처리온도를 확립하기 위하여 시차주사열량법(DSC)을 이용하여 결정화와 석출온도 등을 측정하였는데, 그 결과 열처리조건은 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 의 결정화온도(T_{x1})과 Fe_2B 의 석출온도(T_{x2})를 참고로 광범위하게 결정하였다 [7,8]. 시차주사열량법(DSC)에 의한 분석 결과는 표 2와 같다. 열처리된 리본은 나노결정의 성장과 크기를 관찰을 위해 집속이온빔(FIB)을 통하여 TEM시편으로 제작되었는데, 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 합금시편들의 결정립크기를 확인하고, EELS분석을 통해 각 첨가원소의 분포 위치를 확인하였다. 토로이달(toroidal)형태로 감은 합금리

Table 1. Chemical Compositions of melt-spun alloy ribbons analyzed using ICP.

Alloy Ribbons	Additional Elements		
	Cu(wt%)	Zr(wt%)	Ca(wt%)
$\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$	-	-	-
Fe-Si-B-Cu-Ca	1	-	0.03
Fe-Si-B-Cu-Ca-Zr	1.15	0.78	0.011
Fe-Si-B-Cu-Ca-Zr	1.12	1.68	0.037

* Reference Alloy (Metglas 2605 S-2, Amorphous alloy) : $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (at%) [$\text{Fe}_{91}\text{Si}_7\text{B}_2$ (wt%)] optimized after annealing at 430°C for 37 min
Coercivity: 9.96 A/m, Core loss : $2429.5\ \text{mW/cm}^3$, Bs : 1.61 T

Fig. 1. Melt Spinner equipped with the gas inlet, in order to increase the Ar gas pressure in the chamber.

Table 2. Temperature of Tx1, Tx2 of Fe₇₈-Si₉-B₁₃ using a DSC.

	Tx1	Tx2
Fe ₇₈ -Si ₉ -B ₁₃	497.3 °C	537.6 °C

본코어의 열처리에 따른 자기적특성의 변화, 즉 포화자속 밀도(Bs), 보자력(coercive force), 코어로스(core loss) 등은 B-H meter를 사용하여 측정하였으며, 초기투자율은 Impedance Analyzer를 사용하여 측정하였다. 이러한 합금들의 특성의 비교를 위한 기준합금(Reference alloy)으로는 이미 실용화된 Hitachi사의 2605 S-2 Fe₇₈Si₉B₁₃ (at%)합금을 사용하였으며, 다른 합금들과 동일한 조건으로 비정질 리본을 제조하여 자기적 특성을 측정하였다 [9-13].

3. 결과 및 고찰

3.1 Fe-Si-B-Cu-Ca-Zr 리본코어의 자기적 특성

그림 2(a)는 Fe-Si-B-Cu합금에 Ca과 Zr을 첨가한 효과를 보기 위한 실험결과로서, 440 °C에서 10분간 열처리한 Fe-Si-B-1Cu-0.03Ca, Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 두 합금과 430 °C에서 37분간 열처리한 Fe₇₈-Si₉-B₁₃(Reference)의 코어로스(core loss)를 비교한 결과이다. 기준합금(Reference alloy, 2605 S-2)인 비정질 Fe₇₈-Si₉-B₁₃의 경우에는 430 °C에서 37분간 열처리를 하였을 때 가장 좋은 특성을 나타내므로 이 열처리조건에서 얻은 결과를 비교대상으로 분석하였다. Zr을 첨가하지 않은 리본과 Zr을 포함한 리본코어는 440 °C에서 10분동안 열처리를 한 후에 얻은 결과로서, 코어로스 측정 조건은 주파수는 200 kHz, 최대자속밀도(Bm)는 0.03 T, 0.05 T, 0.07 T, 0.1 T인 조건으

로 자기적특성을 측정하였다. 자속밀도 0.1 T인 조건으로 코어로스를 측정한 경우, 비정질 Fe₇₈-Si₉-B₁₃ 리본코어는 2429.5 mW/cm³, 나노결정 Fe-Si-B-1Cu-0.03Ca 리본코어는 1687.8 mW/cm³, 나노결정 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 리본코어는 693.16 mW/cm³으로 측정되었다. Fe-Si-B-1Cu-0.03Ca의 코어로스는 Fe₇₈Si₉B₁₃와 비교하여 30% 정도 감소되었는데, 이는 Ca첨가로 인한 것으로 판단된다. Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr의 코어로스는 Fe₇₈-Si₉-B₁₃와 비교하여 약 70% 정도로 상당한 감소를 보여주며, 이것은 Ca 첨가의 영향뿐만 아니라 Zr을 첨가함으로써 더 낮은 코어로스값을 가지는 것으로 판단된다. 그림 2(b)는 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr의 TEM 사진으로 회절패턴과 조직사진을 보면 매우 미세한 나노결정과 비정질상의 혼합조직으로 분석되는데, 이 합금리본코어의 코어로스(Core loss) 감소는 첨가된 Ca이 결정립계에 분포하여 절연역할을 함으로써 전기저항이 증가하고, Zr의 첨가로 인하여 비정질 형성능이 향상됨으로써 결정립계에 형성된 비정질상이 안정화되기 때문인 것으로 판단된다 [1,11].

그림 3(a)는 440 °C에서 10분간 열처리한 각 합금리본코어의 포화자속밀도의 차이를 보여주는데, 다른 두 코어에 비하여 Zr가 첨가된 경우에는 Fe의 함량이 줄어들어 포화자속밀도(Bs)값이 감소되는 것으로 나타났다. 포화자속밀도값을 비교해 보면 비정질 Fe₇₈-Si₉-B₁₃은 약 1.61 T, 나노결정화된 Fe-Si-B-1Cu-0.03Ca는 약 1.56 T, 역시 나노결정합금인 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr는 약 1.39 T로 측정되었다. Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr리본코어의 포화자속밀도값은 Fe의 함유량이 줄어 감소되었지만 나노결정리본코어의 평균적인 Bs 값이 약 1.23 T 인 점을 감

Fig. 2. (a) Core loss of the Fe₇₈Si₉B₁₃ annealed at 430 °C for 37 min, and the Fe-Si-B-1Cu-0.03Ca and Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr ribbon cores annealed at 440 °C for 10 min (at f = 200 kHz, Bm = 0.03 T, 0.05 T, 0.07 T, 0.1 T), (b) TEM Image and Selected Area Diffraction Patterns (SADPs) of Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr ribbon cores annealed at 440 °C for 10 min.

Fig. 3. (a) The Bs of the reference alloy and the ribbon cores containing Ca and Zr : Amorphous $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$ ribbon cores was annealed at 430 °C for 37 min, and the both crystallized Fe-Si-B-1Cu-0.03Ca and Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca -1.68Zr ribbon cores were annealed at 440 °C for 10 min ribbon cores (measured at $f = 50$ Hz, $H_m = 800$ A/m) (b) The Bs of Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca -1.68Zr ribbon cores, annealed at 440 °C for 10 min and 30 min.

안하면 비교적 높은 포화자속밀도를 가지는 것으로 확인되었다. 한편, 포화자속밀도의 열처리시간에 따른 효과를 분석하기 위하여 열처리시간을 30분까지 증가시켰는데, 그림 3(b)는 440 °C에서 10분, 30분 동안 열처리한 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 리본의 포화자속밀도를 비교한 것으로서, 10분 동안 열처리한 경우 약 1.39 T로 측정되었고, 30분 동안 열처리한 경우 약 1.41 T로 측정되었다. 이는 30분 동안 열처리 하였을 때의 나노결정들의 분율이 더 높아져서 포화자속밀도가 더 높게 측정된 것으로 판단된다.

그림 4(a)는 430 °C에서 37분간 열처리한 Fe-Si-B 리본 코어와 440 °C에서 30분간 열처리한 Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr, Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 리본 코어의 코아로스(Core loss)를 나타내는 그래프이다. 코아로스의 측정은 주파수 200 kHz, B_m 은 0.03 T, 0.05 T, 0.07 T, 0.1 T 인 조건으로 실험하였다. 표 3에서 자기장을 0.1 T을 걸어 준 코어로스결과를 비교할 경우, Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr 리본 코어는 2030.2 mW/cm³인 것에 비해 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 리본 코어는 228.413 mW/cm³로 나타나 코아로스값이 상당히 감소한 것을 확인할 수 있다. Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 리본 코어와 $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$ 리본 코어의 코아로스(2429.5 mW/cm³)와 비교하면 약 90%정도 감소하는 것을 확인하였고, 또한 Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr 리본 코어와 비교하면 약 90%로 상당히 많이 감소하는 것으로 보인다. 그 이유는 그림 4(b)와 그림 4(c)에서 나타난 것과 같이 비정질기지에 약 10 nm 크기의 결정이 존재하고 있기 때문으로, 이는 약 10~15 nm 정도의 미세한 결정들이 이루어지면 투자율이 증가하고 에너지 손실이 감소하는 G. Herzer의 이론

에 따른 것으로 분석된다 [1,10]. 그림 4(d)는 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr합금리본의 회절도형으로 비정질기지에 미세한 결정들이 분포한 것을 나타내고 있다. 한편, 표 3의 보자력값을 비교해 보면, 440 °C에서 30분 동안 열처리한 경우 Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr와 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 리본코어의 보자력은 각각 70.8 A/m, 15.824 A/m으로 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 리본코어의 보자력이 1/4.5 정도로 더 작은 것을 확인할 수 있다. 그리고 투자율 또한 Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr 리본코어는 914.4813로서 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 코어의 6150.69보다 약 7배 정도 높은 투자율을 나타내는 것으로 확인되었다. 이에 따라, Fe-Si-B-Cu합금에 첨가되는 Ca과 Zr이 비교적 많은 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr합금리본이 결정립미세화와 결정립성장의 억제에 더 효과적이며 자기적성질도 더 우수한 것으로 나타났다.

또한, 나노결정 구조의 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 리본코어는 앞에서 설명한 440 °C에서 10분 동안 열처리한 경우보다 440 °C에서 30분 동안 열처리한 경우가 훨씬 더 우수한 자기적특성을 나타내는데, 이는 10분 열처리한 합금의 미세조직이 비정질기지에 매우 미세한 결정이 핵생성된 구조인데 비해, 30분 열처리한 경우는 비정질기지에 약 10 nm 크기의 나노결정들이 분포함에 따라 자화특성이 향상된 것으로 풀이된다. 이러한 결과는 미세한 나노결정일수록 연자성특성이 우수해지는 것으로 이론을 제시한 G. Herzer의 Random Anisotropic Theory와 일치하는 결과로 해석된다 [10,11].

그림 5(a)는 430 °C에서 37분간 열처리한 $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$ 리본코어와 540 °C에서 30분간 열처리한 Fe-Si-B-1.15Cu-

Fig. 4. (a) Core loss of the alloy ribbon cores : the $Fe_{78}Si_9B_{13}$ annealed at 430 °C for 37 min, and the both Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr and Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr ribbon cores, annealed at 440 °C for 30 min (At $f = 200$ kHz, $B_m = 0.03$ T, 0.05 T, 0.07 T, 0.1 T), (b)-(c) TEM Images of Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr ribbon cores, (d) Selected Area Diffraction Patterns (SADPs) of the Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr ribbon cores.

0.011Ca-0.78Zr, Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 리본코어의 코어로스를 나타내는 그래프이다. 코어로스는 주파수 200 kHz, B_s 는 0.03 T, 0.05 T, 0.07 T, 0.1 T의 조건에서 측정하였다. 표 4에서 0.1 T의 자기장을 걸어준 경우, Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr 코어는 5061.4 mW/cm³인 것에 비해 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 코어는 606.51 mW/cm³

로 측정되어 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 리본코어의 코어로스값이 상당히 줄어드는 것으로 나타났다. Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 코어와 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 리본코어의 코어로스와 비교하면 약 75% 정도 감소하는 것을 확인하였고, 또한 Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr 코어에 비해서는 약 80% 정도 상당히 많이 감소하는 것으로 측정되었다. 그림

Table 3. Magnetic properties of the Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr and Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr ribbon cores, annealed at 440 °C ~ 460 °C for 30 min.

Coercivity [A/m] (measured at $f = 50$ Hz, $H_m = 800$ A/m))			
	440 °C	450 °C	460 °C
Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr	70.8	63.45	57.285
Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr	15.824	69.84	52.896
Permeability (measured at $f = 100$ kHz)			
	440 °C	450 °C	460 °C
Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr	914.4813	781.4706	774.8078
Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr	6150.69	717.5877	682.3505
Core loss, P_{cv} [mW/cm ³] (measured at $f = 200$ kHz, $B_m = 0.1$ T))			
	440 °C	450 °C	460 °C
Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr	2030.2	1767.4	2282.6
Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr	228.413	1725.7	1875.8

Fig. 5. (a) Core loss of the alloy ribbon cores : the Fe₇₈-Si₉-B₁₃ annealed at 430 °C for 37 min, and the both Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr and Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr ribbon cores, annealed at 540 °C for 30 min (measured at $f = 200$ kHz, $B_m = 0.03$ T, 0.05 T, 0.07 T, 0.1 T), (b)-(c) TEM Image of Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr ribbon cores annealed at 540 °C for 30 min, (d) Selected Area Diffraction Patterns (SADPs) of Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr in ribbon cores annealed at 540 °C for 30 min.

5(b,c)는 540 °C에서 30분간 열처리한 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr리본코어의 TEM사진으로서, 그림 4(b)의 440 °C에서 30분간 열처리한 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr리본코어보다 더 많은 α -Fe결정들이 성장한 것을 볼 수 있다. 그러나, 미세한 작은 결정들이 있는 반면에 수십 nm 크기로 성장한 결정들도 관찰할 수 있는데, 이러한 크게 성장한 결정 때문에 440 °C에서 열처리한 합금리본코어들 보다 특성이 우수하지 못한 것으로 풀이된다.

한편, 본 연구실의 사전 연구로 발표된 결과 [8]에 의하면, Ca와 Zr이 비교적 많이 첨가된 Fe-Si-B-1Cu-0.19Ca-2.48Zr 합금리본을 540 °C에서 30분간 열처리한 경우가 나노결정의 크기와 결정화분율의 측면에서 가장 바람직한 것으로 예측되었다. 그러나, 본 실험의 경우에는 Ca의 첨가량이 0.037 wt%로서 사전 연구 [8]의 0.19 wt%보다 현저히 낮은 것으로 인하여 결정성장의 억제효과가 제한적이었던 것으로 풀이된다. 이에 따라 가장 우수한 자기적성질은 나노결정의 크기가 약 10 nm로 결정화된

440 °C, 30분 열처리조건에서 나타난 것으로 분석된다. 실제 나노결정리본의 응용은 Ca원소가 많이 첨가될수록 광범위할 것으로 전망되나 취성이 증가하는 단점이 있으므로, 미량의 Ca원소가 첨가되어 리본코어로 활용하는 것도 응용분야로서 전망이 밝은 것으로 분석된다. 그림 5(d)는 회절도형(Selected Area Diffraction Pattern: SADP)을 촬영한 것으로 그림 4(d)와 비교하면 보다 많은 링 패턴과 회절점이 많이 있는 것으로 보아 비정질조직 외에 많은 결정들이 있는 것으로 보여진다. 표 4에서 540 °C 기준 Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr, Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr리본코어의 보자력은 각각 259.27 A/m, 31.176 A/m으로 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr리본코어의 보자력이 약 1/10 정도로 더 작은 것을 확인할 수 있다. 그러나, 440 °C에서 열처리한 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr의 보자력은 15.824 A/m으로서 이와 비교하면 2배 정도 큰 보자력을 가진다. 그리고, Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr코어의 투자율이 141.8323인 것에 비해 Fe-Si-B-1.12Cu-

Table 4. Coercivity, Permeability and Core loss of Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr, Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr ribbon cores annealed at 520 °C ~ 540 °C for 30 min.

Coercivity [A/m] (f = 50 Hz, H _m = 800 A/m)			
	520 °C	530 °C	540 °C
Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr	198.2	149.94	259.27
Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr	38.79	54.12	31.176
Permeability (f = 100 kHz)			
	520 °C	530 °C	540 °C
Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr	176.4282	119.4516	141.8323
Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr	1255.34	1761.114	2448.038
Core loss, P _{cv} [mW/cm ³] (f = 200kHz, B _m = 0.1 T)			
	520 °C	530 °C	540 °C
Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr	4037.1	4800.7	5061.4
Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr	1284.8	745.65	606.51

0.037Ca-1.68Zr코어의 투자율은 2448.038으로 20배 정도 증가하지만, 440 °C에서 30분 동안 열처리한 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr의 투자율이 6150.69인 것과 비교하면 약 1/3 정도인 것으로 확인되었다. 이는 440 °C에서 열처리한 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr의 미세조직의 결정에 비해 540 °C에서 열처리한 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr의 미세조직의 결정들이 더 크게 성장했기 때문으로 판단된다.

3.2 Fe-Si-B-Cu-Ca-Zr 합금리본코어의 미세조직 관찰

그림 6은 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 리본을

540 °C에서 30분간 열처리 후 TEM을 사용하여촬영한 사진이다. Fe₇₈Si₉B₁₃의 미세조직과 비교하여 확연히 작은 결정들을 가지고 있다. Zr과 Ca의 영향과 분포를 확인하기 위하여 EELS Mapping 한 결과 Ca는 결정립계에 분포하는 것으로 확인되며 Zr은 입내에도 분포하지만 주로 입계에 분포하는 것으로 확인되었다. 그림 7은 440 °C에서 30분동안 열처리한 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr의 TEM image(그림 4(b))를 EDS로 mapping한 결과로서, 주로 결정립계에 Ca과 Zr 등의 원소가 많이 분포해 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 미세조직과 EDS 분석, 그리고 자성 특성 결과들을 바탕으로 분석해 보면, Fe-Si-B-Cu 합금에

Fig. 6. (a)TEM Images of Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr annealed at 540 °C for 30 min. (b)-(c) EELS Image of Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr and EELS mapping of Ca and Zr, distributed along the grain boundary. **Fig. 7.** EELS mapping image of Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr annealed at 440 °C for 30 min.

Fig. 8. The images of annealed ribbon containing Ca and Zr distributed the grain boundary.

Fig. 9. TEM images of (a) $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ and (b) $\text{Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr}$ annealed at 540°C for 30 min.

Ca와 Zr이 첨가됨으로써 연자성 리본코어의 나노결정성장의 억제와 아울러 자기적특성이 크게 향상되는 것으로 결론을 내릴 수 있다. 그림 8은 그림 6(b,c)의 모식도로서, 결정립계에 Ca와 Zr이 분포함으로써 결정립성장이 억제되는 것을 나타내고 있다. 그리고, 그림 9는 540°C 에서 30분간 열처리한 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 와 $\text{Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr}$ 의 TEM이미지로서, 미량 원소가 첨가되지 않은 비정질재료에 비해 Ca와 Zr원소가 첨가된 합금리본의 $\alpha\text{-Fe}$ 결정립성장이 크게 억제된 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Fe-Si-B-Cu 합금에 Ca와 Zr 원소들을 첨가한 나노결정 연자성리본코어를 제조하여, 합금조성과 열처리조건에 따른 미세조직변화와 자기적특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 급속응고된 $\text{Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr}$ 리본을 $440^\circ\text{C}\sim 540^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 결과, 440°C 에서 30분간 열처리했을 때 가장 우수한 자기적특성을 얻을 수 있었다.

이 합금리본의 미세조직은 비정질구조의 기지에 미세한 10 nm 크기의 나노결정립들이 부분적으로 균일하게 분포되어 있는 것으로 관찰되었다.

2) 비정질 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 합금리본(430°C , 37분 열처리)과 Fe-Si-B-Cu 합금에 Ca와 Zr 원소들을 첨가한 합금리본(440°C , 30분 열처리)들의 코어로스를 비교한 결과, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 코어는 2429.5 mW/cm^3 , Fe-Si-B-1.15Cu-0.011Ca-0.78Zr 리본코어는 2030.2 mW/cm^3 , Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 리본코어는 228.413 mW/cm^3 로 측정되어 Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr 합금리본코어의 코어로스값이 다른 합금들에 비해 약 90% 정도 크게 감소하는 것으로 분석되었다.

3) Fe-Si-B-1.12Cu-0.037Ca-1.68Zr리본코어는 보자력값이 31.176 A/m , 투자율은 약 6150으로 측정되어, 대부분의 연자성특성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 그러나, 포화자속밀도값이 약 1.4 Tesla 정도로 기존의 나노결정재료의 1.23 Tesla보다는 증가하였으나, 비정질 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 합금리본코어의 1.61 Tesla에 비해서는 감소하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 연구개발사업인 ‘공진형 무선 충전모듈용 나노결정연자성체 개발(과제번호 : 2017R1D1A1B03035425)’ 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCE

1. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* **25**, 3327 (1989).
2. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* **26**, 1397 (1990).
3. Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, *Mater. Trans., JIM* **31**, 307 (1990).
4. M. A. Willard and M. Daniil, *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, pp.373-397, springer, Boston (2009).
5. M.-R. Kim, S.-I. Kim, K. S. Kim, K. Y. Shon, and W.-W. Park, *Met. Mater. Int.* **18**, 185 (2012).
6. S. K. Nam and S. G. Moon, *J. Magn.* **19**, 232 (2014).
7. J. Y. Jeong, *Thesis*, pp.37-53, Inje University, Gimhae (2019).
8. H. A. Im, J. Y. Jeong, S. B. An, K. Y. Sohn, and W.-W. Park, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 633 (2020).
9. M. Kasai, J. Saida, M. Matsushita, T. Osuna, E. Matsubara, and A. Inoue, *J. Phys.* **14**, 50 (2002).
10. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* **26**, 1397 (1992).
11. G. Herzer, *Scripta. Mater.* **33**, 1741 (1995).
12. K. H. J. Buschow, *J. Less Common Met.* **85**, 221 (1982).
13. C. R. Hendricks, V. W. R. Amarakoon, and D. Sullivan, *Ceram. Bull.* **70**, 817 (1991).