

급속응고된 Fe-Si-B(-Cu-Zr-Ca)계 나노결정 합금의 미세조직과 결정립성장 억제에 관한 연구

임현아 · 정준영 · 안수봉 · 손근용* · 박원욱*

인제대학교 나노융합공학과

A study on the Microstructures and the Suppression of Grain Growth in Rapidly Solidified Fe-Si-B(-Cu-Zr-Ca) Base Nanostructured Alloys

Hyun Ah Im, Jun Young Jeong, Su Bong An, Keun Yong Sohn*, and Won-Wook Park*

Department of Nanoscience & Engineering, Inje University, Gimhae 50384, Republic of Korea

Abstract: Magnetic induction and resonance wireless power charging generally operates in a high frequency range, and its efficiency is degraded by the generation of heat at high frequency. This makes it necessary to develop new soft magnetic materials capable of maintaining their characteristics even at high frequency. The purpose of this study is to minimize the heat generated by the eddy currents when charging, and to improve the charging efficiency under an alternating magnetic field. In this study, Fe-Si-B alloys containing Cu, Zr and Ca elements were melt-spun to prepare amorphous ribbons. The amorphous ribbons were heat treated to crystallize nanograins. The structure was analyzed by TEM and EELS. As a result, it was found that Zr was distributed mainly at the grain boundaries after heat treatment, whereas Ca was uniformly distributed only along the grain boundaries. It could be concluded that the Ca and Zr elements effectively suppressed the grain growth, and thus maintained the very fine nanograin structure.

(Received December 13, 2019; Accepted July 13, 2020)

Keywords: wireless power charger, nanostructure, soft magnet, EELS, TEM micrograph

1. 서 론

오늘날 전자성재료는 전기·전자기기, 무선전력전송기술 등 다양한 분야에 사용되고 있다. 전자성재료를 이용한 부품의 주된 산업수요는 에너지손실의 절감인데 이를 위하여 현재 까지 많은 연구팀에서 나노결정립화에 의한 박관화 및 층간 절연과 같은 제조공정을 연구개발하고 있다. 전자성 재료는 높은 투자율과 낮은 보자력 등의 특성이 요구되는데 이전까지 상용화되었던 나노결정합금은 포화자속 밀도가 낮은 단점이 있어 새로운 합금개발이 필요한 단계에 있다 [1]. 일반적으로 첨단부품으로 사용되는 전자성 재료는 합금설계와 제조단계에서 투자율과 포화자화 및 보자력 등의 자성특성

이 결정된다. 그러므로, 이러한 합금제조단계에서 첨가원소의 역할과 미세조직의 제어가 자성특성 향상에 있어 매우 중요하다. 대표적인 나노결정 전자성합금의 예로는 NANOPERM(Fe-Zr-B), Finemet(Fe-Si-B-Nb-Cu) 등이 있다. Finemet은 높은 안정성을 가진 우수한 전자성 합금이지만 1.25 Tesla 정도의 낮은 포화자화값을 가지는 단점이 있으므로 [2]. 이를 개선시키기 위하여 현재까지 많은 실험들이 진행되어 왔다. Finemet합금의 경우에는 약 3 at% 첨가된 Nb이 나노결정을 둘러싸고 있는 비정질구조의 입계에 분포하면서 결정립성장을 억제하는 역할을 하는데, Nb를 첨가하지 않고 이를 모두 Fe로 대체하면 포화자속밀도는 크게 증가하는 반면 열처리에 의해 이상결정립성장(Abnormal Grain Growth) 현상이 나타나게 된다. 그러므로, 결정립성장을 억제하기 위해서는 새로운 합금설계와 제조공정의 확립이 필요하며, 고주파영역에서의 와전류 손실에 의한 발열을 최소화하기 위한 새로운 전자성합금의 개발이 필연적으로 요구된다. 포화자속밀도가 1.5 T ~ 1.6 Tesla인 Fe₇₈Si₉B₁₃계 비정

- 임현아·안수봉: 석사과정, 정준영: 석사, 손근용·박원욱: 교수

*Corresponding Author: Keun Yong Sohn

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

*Corresponding Author: Won-Wook Park

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

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

질 합금에 Fe와 전혀 고용도가 없고 화합물을 형성하지 않는 Cu(Immiscible Elements)가 소량 첨가되면, Cu 원자들은 모여 cluster를 형성하여 α -Fe 결정의 불균일 핵생성위치의 역할을 한다 [3]. 한편, 본 연구팀에서 수행한 연구에 의하면 Ca 원자들은 입계에 분포하여 결정립성장을 억제할 뿐 아니라 비저항 값을 크게 증가시킨다 [4,11]. 이에 따라, 나노결정의 형성과 함께 Ca를 입계에 균일하게 분포시키면, 포화자속밀도를 기존의 Fe-Si-B계 비정질 합금과 같이 높게 유지시키면서 결정립성장을 억제하여 우수한 연자성특성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 전기저항도 효율적으로 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다 [5-11]. 이러한 특성을 활용하면, 입계에 위치한 Ca이 절연체 역할을 하게 되면서 전기저항 값이 상승하여 와전류에 의한 열발생을 크게 감소시킬 수 있다 [4,11]. 한편, G. Herzer에 의하면[5,6,8], 나노결정 연자성재료의 경우에는 결정의 크기가 약 10~15 nm 정도로 미세할 수록 투자율이 증가하고 에너지손실이 감소한다는 이론을 정립하였는데, 이미 많은 나노재료에 있어 입증되고 있는 사실이므로 자기적특성을 측정하지 않더라도 투과전자현미경에 의한 미세조직만으로도 우수한 자성특성의 여부를 예측할 수 있다 [4,7,10,11].

이에 따라, 본 연구에서는 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 계 비정질합금에 나노결정립을 불균일핵생성시키고 미세화시키는 Cu와 Ca 첨가하였다. 또한 결정립계를 따라 형성되는 비정질 상(phase)을 Nb 대신 안정화시키기 위하여 비정질형성능이 우수하면서 자속밀도를 유지시키는 Zr을 소량 첨가하여, 고포화자속밀도를 갖는 나노결정재료의 연자성특성을 향상시키는데 연구의 목적을 두었다 [7,9]. 이를 위해 기존의 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 계 비정질합금의 화학조성을 기준으로 Cu와 Ca를 소량 첨가하여 그 가능성을 타진하고, 또한 Cu와 Zr의 첨가효과를 고찰한 다음 최종적으로 Cu, Zr과 Ca를 첨가하여 미세조직과 결정립성장 억제 효과를 분석하였다. 따라서, 본 연구에서는 포화자속밀도를 비정질합금 수준으로 유지하면서 나노결정의 크기를 15nm이하로 제어하기 위하여, 합리적인 합금설계의 기초 위에 연구계획을 수립하고 실험을 진행함으로써 새로운 고포화자화 나노결정 연자성합금의 실용화 가능성을 제시하였다.

2. 실험 방법

Ca의 첨가를 용이하게 하기 위해 용해로 챔버 내 기압을 1×10^{-4} Torr까지 낮춘 후 다시 대기압까지 Ar을 주입하여 잉곳을 제조한 후 멜트스피닝(melt-spinning)을 사용하여 Fe계 리본을 제작하였다 [22]. 주조 시 약 1250 °C의

Table 1. Chemical Compositions of Rapidly Solidified Alloy Ribbons (a) Reference Alloy (Metglas 2605 S-2, Amorphous alloy) : $Fe_{78}Si_{13}B_9$ (at) [$Fe_{91}Si_7B_2$ (wt%)] (b) Fe-Si-B alloys containing Cu, Zr and Ca elements (ICP)

Alloy Ribbons	Additional Elements		
	Cu(wt%)	Zr(wt%)	Ca(wt%)
Fe-Si-B-Cu-Zr	0.98	0.12	-
Fe-Si-B-Cu-Ca	0.4	-	0.04
Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca	1.0	2.48	0.19

* Fe-Si-B 합금에 Cu, Zr, Ca 를 위 표와 같이 첨가하여 급속응고 리본제조

온도로 용탕을 유지시켰으며 분사 nozzle과 wheel의 간격은 150 μ m, wheel 회전속도는 3000 rpm 사이로 조절하여 두께 4 mm, 폭 약 20 μ m의 리본을 제조하였다. 제작된 비정질 리본은 ICP-AES 로 화학적 조성을 분석하였고 리본의 실제 화학적 조성은 표 1과 같다. 표 1은 급속응고법으로 제작한 Fe-Si-B-Cu-Zr, Fe-Si-B-Cu-Ca, Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca 리본의 ICP-AES 결과이다. Zr과 Ca의 첨가효과와 역할을 확인하기 위해 Fe-Si-B-Cu-Zr, Fe-Si-B-Cu-Ca, Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca 리본의 TEM Image를 관측하였으며, 그림 1의 시차주사열량법(DSC)을 통하여 각 리본의 결정화 온도를 기초로 하여 Ar 분위기의 열처리조건을 540 °C에서 1 h, 30 min 으로 결정하여 실험을 진행하였다. 열처리된 리본은 투과전자현미경(TEM)관찰을 위해 집속이온빔(FIB)으로 시편을 제작하였으며, 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 결정립의 크기를 파악하고, EELS 통해 각 원소의 분포위치를 확인하였다. 또한, B-H 측정기를 이용하여 포화자속밀도(Bs), 보자력(coercive force), 코어로스(core loss) 등의 자성특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시차주사열량법(DSC)

그림 1은 Fe-Si-B 비정질 리본을 시차주사열량법을 이용하여 분석한 DSC Curve를 나타낸 것으로, T_{x1} 은 결정화 온도(crystalline temperature), T_{x2} 는 Fe_2B 의 석출온도이며 T_{x1} 과 T_{x2} 사이에서 결정화가 제일 활발하게 진행된다. 또한, Fe에 고용되지 않는 Cu와 Ca가 비정질 Fe-Si-B 리본에 첨가되어 핵생성이 촉진되기 때문에 Cu, Zr, Ca가 첨가될수록 T_{x1} 의 peak온도가 낮아지는 것을 볼 수 있다 [12]. 이와 같이 측정된 DSC 실험결과를 토대로 T_{x1} 과 T_{x2} 사이의 온도 구간을 결정화열처리온도로 정하여 Ar 분위기에서 1시간 동안 열처리를 시행하였다.

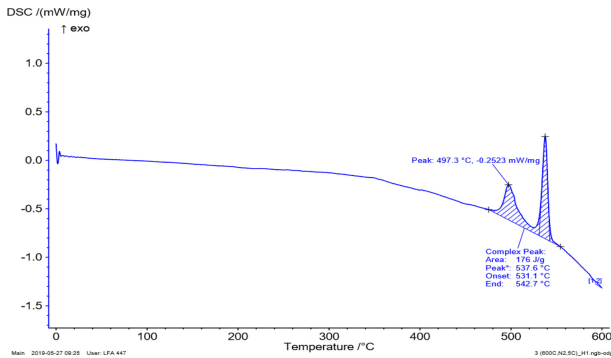


Fig. 1. DSC Curve of Fe-Si-B alloy ribbon

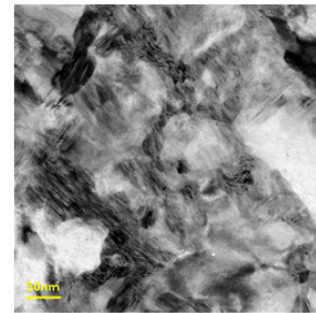
Table 2. DSC Crystalline temperature and Precipitation temperature

	Tx1	Tx2
Fe-Si-B	497.3 °C	537.6 °C
Fe-Si-B-Cu-Zr	440 °C	532.8 °C
Fe-Si-B-Cu-Ca	440 °C	522 °C
Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca	436.6 °C	580 °C

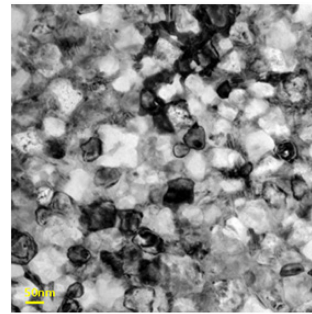
3.2 Fe계 리본의 결정화열처리에 따른 미세조직 관찰

그림 2는 Fe-Si-B 비정질 리본에 Cu와 Zr, Cu와 Ca를 각각 소량 첨가하여 열처리한 시편에 있어 가장 미세하게 결정화된 시편을 TEM으로 관찰한 사진으로서, 540 °C에서 1 h 동안 열처리한 경우의 시편이 첨가원소의 미세화효과를 가장 잘 나타내고 있다. 그림 2(a)의 Fe-Si-B 비정질 리본은 열처리 후 결정립의 크기가 150 nm 이상으로 크게 성장하였다. 그러나, 이에 비해 각각 소량의 Ca과 Zr을 첨가한 그림 2(b)의 Fe-Si-B-Cu-Zr합금과 그림 2(c)의 Fe-Si-B-Cu-Ca 리본의 결정립 크기는 각각 46 nm, 48 nm로 결정의 크기가 확연히 줄어든 것으로 나타났다. 이러한 실험결과를 토대로 분석해 보면 Zr 또는 Ca의 소량 첨가는 결정립성장을 억제하는데 큰 효과가 있음을 볼 수 있다.

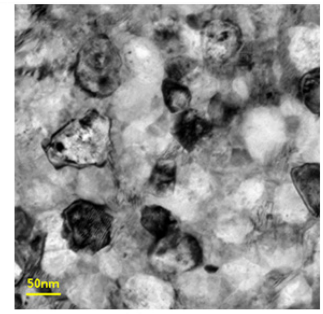
그림 3은 Fe-Si-B 비정질 리본에 Cu, Zr, Ca 동시에 첨가하여 540 °C에서 30 min 동안 열처리한 시편을 TEM으로 관찰한 사진이다. Zr과 Ca를 동시에 첨가한 그림 3(b)의 Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca 리본의 평균 결정립 크기는 약 13~15 nm정도로 Fe-Si-B, Fe-Si-B-Cu-Zr, Fe-Si-B-Cu-Ca 합금 리본의 결정립크기보다 크게 감소하였다. 그림 4는 그림 3(b)의 TEM 미세조직을 Dark Field image로 다시 촬영한 것으로서, 같은 방향으로 회절된 결정들의 정확한 크기를 측정할 예로서, 측정결과 13.85 nm의 결정으로 나타났다. 즉, 이러한 결과를 바탕으로 분석해 보면 0.19 wt% Ca와 2.48 wt% Zr의 첨가에 의하여 결정립성장이 크게 억제됨으로써 첨단연자성재료에서 필수적으로 요구되



(a) Fe-Si-B

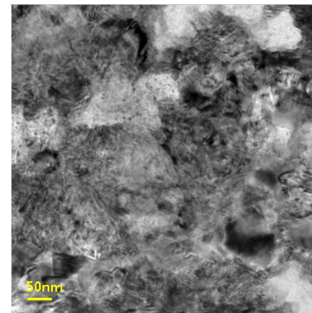


(b) Fe-Si-B-Cu-Zr

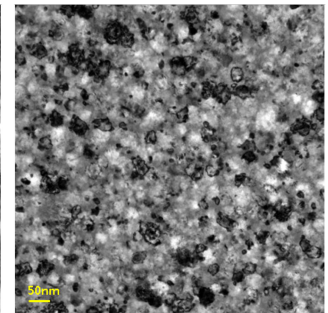


(c) Fe-Si-B-Cu-Ca

Fig. 2. TEM images of each alloy annealed at 540 °C for 1 h



(a) Fe-Si-B

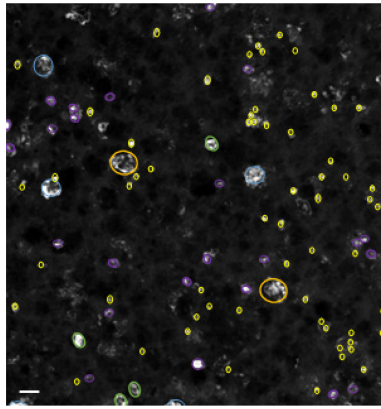


(b) Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca

Fig. 3. TEM images of each alloy annealed at 540 °C for 30 min

는 10~15 nm 크기의 나노결정의 균일한 분포가 실현될 수 있는 것으로 나타났다. 이에 따라, Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca계 합금리본은 투자율이 크게 증가하고, 철손과 보자력이 기존 재료보다 크게 증가될 것으로 예상된다. 본 실험의 결과는 후속 연구에서 리본코어를 제조하여 실제로 향상된 자기적 특성을 제시할 예정이며, 지금까지의 Herzer의 이론[5,6]과 국내외에서 수행된 많은 연구결과들을 바탕으로 분석해 볼 때 포화자속밀도의 감소가 거의 없이 연자성특성이 크게 향상될 것으로 기대된다 [4,11].

한편, 그림 5는 Fe-Si-B합금과 Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca합금 리본을 TEM으로 회절도형(Selected Area Diffraction Pattern : SADP)을 촬영한 것이다. 그림 5(a)는 Fe-Si-B



Size of crystal : 13.85 nm

Fig. 4. Dark field image of Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca alloy ribbon annealed at 540 °C for 30 min

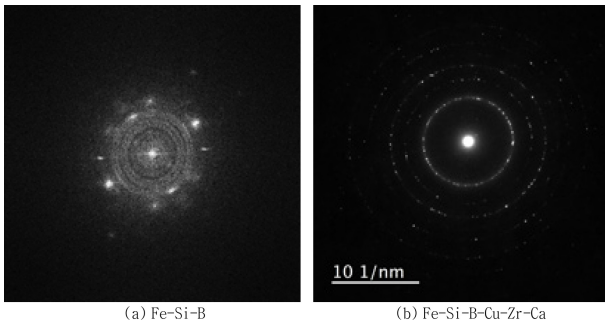


Fig. 5. Selected Area Diffraction Patterns (SADPs) of each alloy annealed at 540 °C for 30 min

비정질을 30분 동안 열처리한 리본으로 입계의 비정질 기지에 많은 α -Fe 결정들이 분포해 있는 것을 확인할 수 있다. 그리고, 그림 5(b)는 Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca 리본의 회절패턴으로서 Cu의 클러스터 형성과 Cu와 Zr첨가에 의해 α -Fe 결정 Fe(Si) 결정들이 미세하게 형성되었으며, 비정질 상(phase)의 분율은 크게 감소한 것을 확인할 수 있다 [3]. 여기에서 10 1/nm의 단위는 역격자의 길이를 나타낸 것으로서, TEM 회절패턴의 통상적인 분석식인 $Rd = \lambda L$ (TEM의 camera constant)을 이용하여 α -Fe 결정의 면간거리의 역수와 비교하면 정확하게 일치하게 된다. 즉, Fe의 격자상수는 0.286 nm(2.86Å)이므로 면간거리의 역수를 취한 값의 단위는 1/nm이 된다.

뿐만 아니라, 링 패턴(ring pattern)의 간격이 가장 미세하고 회절점(spot)의 개수가 가장 많음을 관측할 수 있는데, 이러한 결과는 Cu, Zr, Ca 첨가가 나노결정 형성에 크게 기여하였음을 증명해준다.

그림 6은 Fe-Si-B-Cu-Ca 합금리본을 별도로 제조하여 TEM으로 미세조직을 관찰하고 Ca원소의 분포를 파악하기

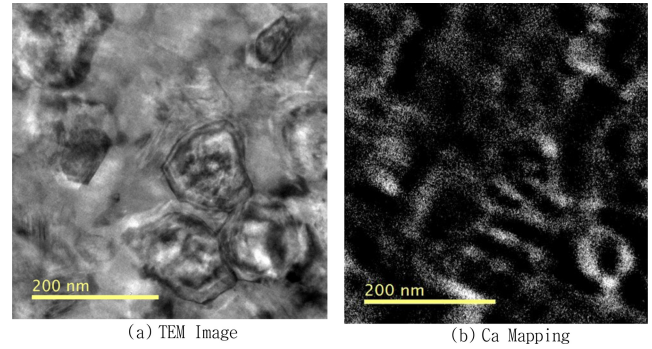


Fig. 6. TEM micrograph and EELS mapping Images of Fe-Si-B-Cu-Ca ribbon annealed at 540 °C for 1 h

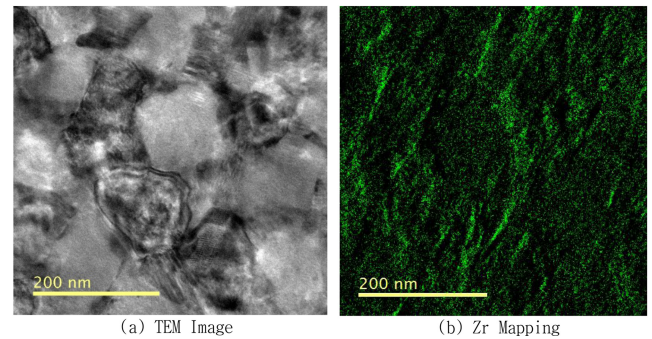


Fig. 7. TEM micrograph and EELS mapping Images of Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca ribbon annealed at 540 °C for 1 h

위하여 EELS Mapping한 사진이다. 그림 6(a)는 합금리본을 540 °C의 고온에서 1시간 동안 결정립을 크게 성장시킨 상태의 미세조직 사진이며, 그림 6(b)는 그 위치의 Ca 원소를 EELS로 Mapping한 사진이다. Ca의 분포는 본 실험실에서 수행한 지금까지의 선행연구 결과와 일치하는 것으로, 주로 결정립계에 분포하여 결정립성장을 매우 효과적으로 억제하는 것으로 분석된다 [4]. 이와 같은 Ca의 분포는 본 실험의 모든 합금 시편에서도 동일하게 나타났다. 한편, 그림 7은 Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca 합금리본을 TEM으로 미세조직을 관찰하고 Zr원소의 분포를 파악하기 위하여 EELS Mapping한 사진이다. Zr원소가 추가로 첨가된 경우에는 Zr 원소가 결정립계에 주로 분포하지만 입내에도 같이 분포하였는데, 입계에 분포하는 Ca과 Zr은 전혀 섞이지 않아 고용체나 화합물을 형성하지 않으므로 분포하는 위치는 각각 다른 것으로 판단된다. Zr은 결정을 둘러싸고 있는 비정질구조의 입계를 안정화시키는 역할을 함으로써 역시 결정성장을 크게 억제시킴과 동시에 와전류 손실을 감소하도록 하는 절연역할을 하는 것으로 나타났다 [4,10,11]. 이에 따라, Fe계 연자성합금에 있어 Cu, Zr과 Ca원소의

소량 첨가만으로도 나노결정의 크기를 쉽게 제어할 수 있을 뿐 아니라, 와전류 손실 또한 크게 줄일 수 있는 효과를 기대할 수 있는 것으로 풀이된다.

3.3 나노결정 Fe계 리본코어의 자기적 특성

나노결정 연자성재료는 불균일핵생성을 유발하는 Cu와 같은 합금원소를 소량 첨가하고 이와 동시에 결정립 성장을 억제하는 Ca와 Zr 등의 원소를 첨가함으로써 급속응고된 비정질합금 리본을 결정화 열처리하여 얻을 수 있으며, 낮은 보자력과 높은 투자율을 함께 실현시킬 수 있는 우수한 특성의 첨단재료이다 [13-15]. 나노결정의 경우 결정의 크기가 작아질수록 보자력이 감소하는데 [16,17], 이는 전자스핀의 에너지 교환거리를 기준으로 결정립크기와 보자력, 투자율의 관계와 완전히 달라지기 때문이다. 통상적으로 교환거리는 자벽의 두께와 같기 때문에 자화과정에서 자벽 이동 및 회전 자화에 대한 제약을 거의 받지 않아 자기이방성과 자왜가 거의 없다 [18,19]. 이러한 교환거리의 식은 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있는데, 나노결정 연자성재료는 일반적으로 결정의 크기가 교환거리보다 작은 10-15 nm 의 일 때 가장 우수한 연자성특성을 갖는다 [20].

$$L_{ex} = \left(\frac{A}{K}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Lex : 교환거리, A:교환상수, K: 이방성 에너지

Ca의 첨가는 Fe계 리본의 미세구조 및 결정화 큰 영향을 줄뿐만 아니라 Fe계 리본코어의 연자성 특성에도 영향을 미친다. 이러한 Cu, Ca, Zr 첨가원소의 영향은 후속 연구를 통하여 연자성코어의 자기적특성을 분석할 예정이다. 실제 급속응고에 의한 비정질합금의 제조공정은 반응성이 매우 큰 Ca와 Zr 원소로 인하여 매우 까다로운 단점을 갖고 있다. 따라서, 모합금과 급속응고 리본을 제조하는 공정이 많은 시간을 요구하는 특징이 있다. 표 3은 본 연구팀에서 결정립 미세화 효과가 자기적 특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 수행한 사전 연구결과로서, 비정질 연자성합금리본인 Fe-Si-B(Metglas 2605 S-2)와 나노결정 리본인 Fe-Si-B-0.4Cu-0.04Ca 합금을 비교하기 위하여 제한적인 실험조건 하에서 분석한 자기적 특성시험 결과이다 [21]. 현재 많이 사용되는 비정질 Fe-Si-B 리본(2605S-2)은 결정화 열처리를 할 경우 결정립의 크기가 100 nm 정도로 급격히 비대하게 성장하여 자기적 성질이 크게 악화된 결과를 나타낸 것으로, 본 실험에서는 비정질리본의 가장 우수한 특성을 얻기 위하여 응력 및 결함 제거를 위한 열처리(430 °C, 37분)만 수행한 후 자기적특성을 비교하였다.

그리고, Fe-Si-B-Cu-Ca 합금 리본은 420~460 °C의 온도범위에서 열처리하여 자기적특성을 비정질합금과 비교하였다. 측정값을 분석한 결과, 440 °C에서 10분간 열처리한 Fe-Si-B-Cu-Ca 리본의 보자력은 5.01 A/m으로 Fe-Si-B 비정질리본의 보자력인 9.96 A/m보다 약 50% 정도 감소하였다. 또한, 50 kHz에서 460 °C로 10분간 열처리한 Fe-Si-B-Cu-Ca 나노결정리본의 Core loss는 3.27 mW/cm³로 Fe-Si-B 비정질리본의 Core loss보다 약 80% 정도 감소함을 알 수 있다. 포화자속밀도값(Bs)은 1.56 Tesla로 Fe-Si-B 비정질리본과 비교하였을 때 약간 감소하였으나 나노결정의 평균적 Bs값인 1.25T 보다 0.3T 정도 높은 것으로 확인되었다. 이러한 자기특성평가를 토대로 그림 3(b)와 그림 4의 TEM image를 분석하였을 때, 가장 미세한 나노결정들이 균일하게 분포한 Fe-Si-B-Cu-Ca합금리본은 본 실험의 다른 합금리본보다 가장 우수한 자기적특성을 나타낼 것으로 예상되나, 첨가된 Ca과 Zr원소가 예상 외로 자구(magnetic domain)의 이동을 방해할 수 있으므로 명확한 결론은 리본코어의 특성을 측정된 후에 내릴 수 있을 것으로 판단된다.

한편, Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca계 합금리본에 관한 이와 같은 결론을 실증하기 위해서는 Fe-Si-B-Cu-Ca계 합금리본과 같이 리본코어를 제조하여 열처리조건에 따른 자기적특성을 비교해야 한다. 그러나, 본 실험의 Ca과 Zr이 동시에 첨가된 합금의 경우에는 실제 급속응고에 의한 비정질합금의 제조가 반응성이 매우 큰 Ca와 Zr 원소의 첨가로 인하여 매우 까다로운 단점을 갖고 있다. 그러므로, 이러한 합금을 급속응고법으로 리본을 제조하려면 대규모의 분위기 제어 설비를 갖추고, Ar을 1기압 이상으로 가압할 수 있는 시스템이 필요하는 등 제조설비와 공정의 확립에 많은 시간을 필요로 하는 특징이 있다. 이에 따라, 급속응고된 Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca계 합금리본코어의 자기적특성과 실용화 가능성에 관한 구체적인 분석은 후속 연구를 통하여 진행하고 본 학회에 발표할 예정이다.

Table 3. Materials of magnetic properties

(a) Characteristic of commercial soft magnetics [Reference Alloy]			
Fe-Si-B (Metglas 2605 S-2) Annealed at 430 °C for 37 min.	Hc (A/m)	Core loss (mW/cm ³) at 50kHz and 0.03 Tesla	Bs(T)
	9.96	15.67	1.61
(c) Fe-Si-B-Cu-Ca magnetic properties			
Fe-Si-B-Cu-Ca Nanocrystalline Alloy Annealed at 440 °C for 10 min.	Hc(A/m)	Core loss (mW/cm ³) at 50kHz and 0.03 Tesla	Bs(T)
	5.01	3.27	1.56

4. 결 론

본 논문에서는 연자성특성을 향상시키기 위해 $Fe_{78}Si_{13}B_9$ 합금에 Cu, Zr, Ca를 소량 첨가하여 미세조직과 상분석을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cu, Zr, Ca를 첨가한 리본의 DSC Curve를 측정하면 첨가원소에 따라 T_{x1} 의 peak 와 T_{x2} 의 peak가 달라짐을 알 수 있다. 이는 Fe에 고용되지 않는 Cu와 Ca가 비정질 Fe-Si-B 리본에 첨가되어 결정화를 촉진하기 때문에 Cu, Zr, Ca가 첨가될수록 T_{x1} 의 peak 온도가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

Fe-Si-B-Cu-Ca 리본 코어의 자기특성을 B-H Analyzer를 이용하여 분석한 결과, Ca와 Cu의 첨가에도 1.56Tesla 정도의 포화자속밀도값을 가지며, Fe-Si-B 비정질 리본과 비교하였을 때 보자력이 5.01 A/m로 50% 감소하였고, Core loss는 3.27 mW/cm³로 80%이상 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 자기적특성의 향상은 Fe-Si-B-Cu-Ca합금 리본에 Cu와 Ca를 소량 첨가함으로써 Fe 결정의 불균일 핵생성이 촉진되고 결정립성장이 억제된 것에 기인하는 것으로 풀이된다.

TEM Image와 회절패턴 분석결과, Fe-Si-B-Cu-Zr-Ca 리본의 나노결정의 수가 가장 많았고 결정립의 크기 또한 결정화된 합금 중에서 가장 미세한 것을 알 수 있다. 이 합금리본을 EELS Mapping한 결과, Zr은 결정립계에 주로 분포하여 비정질구조를 안정시켜 결정립성장을 억제하는 것으로 분석되는데 비해, 소량 첨가된 Ca는 α -Fe 결정과 고용도가 전혀 없어 Fe-Si-B-Cu-Ca합금에서와 같이 입계에 밀려난 형태로 분포함으로써 결정립성장을 효율적으로 억제하는 것으로 분석된다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 연구개발사업인 ‘공진형 무선 충전모듈용 나노결정연자성체 개발(과제번호201704140003)’ 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCE

1. H. Shokrollahi and K. Janghorban, *J. Mater. Process. Tech.* **189**, 1 (2007).
2. M. A. Willard, M.-Q. Huang, D. E. Laughlin, and M. E. McHenry, *J. Appl. Phys.* **85**, 15(1999)
3. P. Duwez, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **6**, 83 (1976).
4. M. R. Kim, S.-I. Kim, K. S. Kim, K. Y. Sohn, and W.-W. Park, *Met. Mater. Int.* **18**, 185 (2012).
5. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* **25**, 3327 (1989).
6. G. Herzer and H.R. Hilzinger, *J. Magn. Magn. Mater.* **62**, 143 (1986).
7. Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, *Mater. T. JIM* **31**, 307 (1990).
8. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* **26**, 1397 (1992).
9. K. H. J. Buschow, *J. Less Common Met.* **85**, 221(1982).
10. M. Kasai, J. Saida, M. Matsushita, T. Osuna, E. Matsubara, and A. Inoue, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 50 (2002).
11. S. K. Nam, S. G. Moon, K. Y. Sohn, and W.-W. Park, *J. Magn.* **19**, 327 (2014).
12. X. D. Fan, H. Men, A. B. Ma, and B. L. Shen, *J. Magn. Magn. Mater.* **326**, 22 (2013).
13. G. Herzer, *Scr. Metall. Mater.* **33**, 1741 (1995).
14. T. Kulik, *J. Non-Cryst. Solids* **287**, 145 (2001).
15. G. Herzer, *Handbook of Magnetic Materials.* **10**, 415 (1997).
16. T. Bitoh, A. Makino, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Trans.* **44**, 2011 (2003).
17. G. Herzer, *Mater. Sci. Eng. A* **133**, 1 (1991).
18. G. Herzer, *J. Magn. Magn. Mater.* **112**, 258 (1992).
19. J. D. Ayers, V. G. Harris, J. A. Sprague, W. T. Elam, and H. N. Jones, *Acta. Mater.* **46**, 1861 (1998).
20. M. A. Willard and M. Daniil, *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, pp.373-397, springer, Boston (2009).
21. J. Y. Jeong, *Thesis*, pp.47-50, Inje University, Gimhae (2019).
22. J. H. Sun and Y. S. Lim, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 686 (2018).